

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA I**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de reacciones fotoquímicas con metodología  
semiclásica incluyendo acoplamientos no adiabáticos,  
espín-órbita y con campos láser**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Juan José Bajo González**

DIRECTORES

**Jesús González Vázquez**  
**Ignacio Solá Reija**

**Madrid, 2018**



UNIVERSIDAD  
**COMPLUTENSE**  
MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA I

**Estudio de reacciones fotoquímicas con  
metodología semiclásica incluyendo  
acoplamientos no adiabáticos, espín-órbita y  
con campos láser**

Juan José Bajo González

Tesis presentada para optar al título de doctor en química  
teórica y modelización computacional

---

Directores:  
Jesús González Vázquez  
Ignacio Solá Reija



# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos de dinámica en el estado excitado</b>	<b>9</b>
2.1	Aproximación de Born-Oppenheimer y NACs . . . . .	9
2.2	Intersecciones Cónicas . . . . .	13
2.3	Acoplamiento espín-órbita . . . . .	14
2.4	Acoplamiento con campos láser . . . . .	15
2.4.1	RWA y esquema de Floquet . . . . .	16
2.4.2	Potenciales inducidos por la luz . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Métodos numéricos empleados</b>	<b>23</b>
3.1	Métodos de estructura electrónica . . . . .	23
3.1.1	Ecuación de Schrödinger y la función de onda . . . . .	24
3.1.1.1	Aproximación Orbital . . . . .	24
3.1.1.2	Producto de Hartree . . . . .	24
3.1.1.3	Determinante de Slater . . . . .	26
3.1.2	Método de Hartree-Fock . . . . .	27
3.1.3	Configuración de interacciones . . . . .	28
3.1.4	CAS-SCF . . . . .	29
3.1.5	CASPT2 . . . . .	30
3.2	Dinámica cuántica nuclear . . . . .	31
3.2.1	FGH . . . . .	31
3.2.2	Split-Operator . . . . .	32
3.3	Trayectorias semiclásicas . . . . .	33
3.3.1	Condiciones iniciales . . . . .	34
3.3.2	Espectro semiclásico . . . . .	35
3.3.3	Propagación nuclear, el algoritmo Velocity-Verlet . . . . .	37
3.3.4	Propagación electrónica, el método de Runge-Kutta . . . . .	38
3.3.4.1	Interpolación temporal . . . . .	39
3.3.4.2	Decoherencia semiclásica . . . . .	40
3.3.5	Surface Hopping . . . . .	41

3.3.6	SHARC . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>49</b>
4.1	Pulsos láser intensos: APLIP en $\text{Na}_2$ . . . . .	49
4.1.1	Esquema de pulsos láser APLIP . . . . .	50
4.1.2	Descripción del modelo: excitación electrónica del $\text{Na}_2$ . . . . .	53
4.1.3	Esquemas para la interacción con los campos láser . . . . .	55
4.1.4	Campos láser y tiempos de simulación . . . . .	56
4.1.5	Dinámica cuántica . . . . .	57
4.1.6	Dinámica semiclásica . . . . .	60
4.2	Efecto de acoplamientos espín-órbita fuertes: el caso del $\text{ICH}_3$ . . . . .	64
4.2.1	Estudios previos . . . . .	64
4.2.1.1	Estudios experimentales . . . . .	65
4.2.1.2	Estudios teóricos . . . . .	66
4.2.2	Modelo de Morokuma y Xie . . . . .	67
4.2.2.1	Inclusión del estado fundamental en el sistema . . . . .	69
4.2.2.2	Momentos dipolares de transición . . . . .	70
4.2.2.3	Gradientes de los estados . . . . .	70
4.2.2.4	Límite impulsivo (pulso $\delta$ ) . . . . .	70
4.2.2.5	Excitación mediante pulso láser . . . . .	73
4.2.2.6	Excitación con láser utilizando la RWA . . . . .	75
4.2.2.7	Resultados y discusión . . . . .	76
4.2.3	Dinámica directa en el $\text{ICH}_3$ . . . . .	78
4.2.3.1	Datos ab initio . . . . .	78
4.2.3.2	Simulaciones . . . . .	79
4.2.3.3	Resultados y discusión . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Resumen y Conclusiones</b>	<b>83</b>
5.1	Resumen . . . . .	83
5.2	Conclusiones . . . . .	86
5.2.1	Conclusiones particulares . . . . .	86
5.2.2	Conclusiones generales . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>89</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>91</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La evolución de la tecnología láser ha permitido estudiar con una profundidad sin precedentes las reacciones químicas. En particular, el uso de los láseres ultrarrápidos ha permitido seguir en tiempo real reacciones químicas, confirmando hipótesis teóricas como la existencia de especies transitorias durante la transformación de reactivos a productos [1] por medio de experimentos de bombeo y sonda. En este tipo de metodología, el láser de bombeo inicia una reacción química que es seguida por la acción del láser de sonda a distintos tiempos. De esta forma, se puede observar directamente tanto el movimiento nuclear [2, 3], al usar pulsos láser de femtosegundos, como el electrónico [4], gracias al desarrollo de los láseres de attosegundo. Recientemente se ha conseguido observar experimentalmente la migración electrónica en aminoácidos [5].

Dentro de la multitud de experimentos realizados en las últimas décadas por medio de láseres ultrarrápidos, podemos examinar más a fondo uno de los experimentos seminales de Zewail [6] donde se estudió la disociación de la molécula de NaI. En los estados excitados de esta molécula existe un cruce entre dos superficies de energía potencial y el experimento fue capaz de resolver la dinámica nuclear a través de esta región no-adiabática. De esa forma se obtiene señal en el detector a cada paso del sistema por el cruce. Zewail y colaboradores emplearon un modelo teórico obtenido por Grice [7] para poder entender el experimento. En este caso, el modelo teórico sólo se empleó para reconocer la forma de las superficies de energía potencial. Es decir, incluso en el caso de una molécula diatómica como el NaI, debido a la gran complejidad inherente de estos tipos de experimentos, fue necesario ayudarse de métodos teóricos para poder entender los procesos que tienen lugar tras la interacción del láser con el sistema. De esta forma, multitud de experimentos recientes están acompañados de una simulación computacional, desde modelos sencillos [8] hasta cálculos ab initio más complejos [9] e incluso

dinámica [5].

Sin embargo, la metodología necesaria para la simulación de la dinámica que estos procesos requiere es muy variable dependiendo de los grados de libertad del sistema. Debido a los efectos no locales necesarios para describir la dinámica en modelos cuánticos, estos requieren un gran poder computacional cuando la dimensiones del mismo son elevadas. En la práctica esto implica que sólo moléculas muy simples (diatómicas o triatómicas) pueden ser estudiadas mediante métodos completamente cuánticos.

Para moléculas más complejas, es posible diseñar aproximaciones alternativas como las empleadas en el método “Multiconfigurational Time-Dependent Hartree” (MCTDH) [10], donde la función de onda es factorizada en productos monodimensionales. Esta factorización, traslada la complejidad al hamiltoniano, que debe ser descrito de la misma forma.

Otra posibilidad es utilizar dinámica semiclásica donde los núcleos son tratados clásicamente por medio de trayectorias. De esta forma se aprovecha el carácter local de la dinámica clásica, reduciendo drásticamente el coste computacional para sistemas bastante grandes. En este caso, los efectos no adiabáticos pueden ser descritos de forma promediada utilizando un formalismo de Ehrenfest [11] o a través de saltos de las trayectorias por el método de Tully [12, 13]. Este tipo de técnicas son las que utilizaremos a lo largo de esta tesis, por lo que hablaremos de ellas con más detalle más adelante.

Finalmente cabe resaltar también métodos a caballo entre las dos aproximaciones, basadas en los trabajos de Heller [14, 15] el “Ab Initio Multiple Spawning” (AIMS) [16], el “Coherent States” (CS) de Shalashilin [17] y una variante del MCTDH conocida como “QUANTICS” [18]. En las dos primeras (AIMS y CS) cada trayectoria se describe a través de una función de onda gaussiana, de forma que es posible recuperar el carácter no local de la dinámica cuántica a través de procesos de transferencia de población entre gaussianas. La diferencia entre ellas reside en cómo se propaga la trayectoria: mientras que AIMS lo hace propagando directamente en el potencial adiabático, CS utiliza un formalismo tipo Ehrenfest [11]. En QUANTICS, las bases del MCTDH pueden ser sustituidas por gaussianas localizadas, disminuyendo el problema de la dimensionalidad. En este caso la dinámica de las funciones de base gaussianas seguirían un movimiento puramente cuántico. Debido al carácter no local de las gaussianas, estos métodos son computacionalmente más caros que los métodos semiclásicos, que son los que emplearemos a lo largo de esta tesis.

El uso de trayectorias para simular experimentos de pump-probe es una técnica bien consolidada hoy en día, que da resultados cualitativamente válidos a un coste computacional asumible. Quizá el ejemplo más relevante sea la simulación de fotodesactivación de las bases de ADN [19, 20]. Existen

trabajos donde se demuestra que la estructura de las bases determina su corto tiempo de vida en el estado excitado, que se obtienen de comparar los distintos tautómeros [21]. Existe incluso la posibilidad de incluir campos láser en este tipo de técnicas [22], donde el láser acopla los distintos estados electrónicos del sistema, variando la fase de la función de onda electrónica asociada a la trayectoria. Este cambio de fase se refleja en un aumento de la posibilidad de salto entre los estados excitados de la molécula. Este método puede incluso acoplarse con técnicas de control cuántico [23] permitiendo modular el pulso láser para controlar una reacción química.

Finalmente, cabe destacar que existe una serie de procesos que hasta el comienzo de esta tesis no se han podido tratar usando técnicas de dinámica semiclásica; aquellos que implican acoplamientos muy fuertes entre las superficies de energía potencial, normalmente debidos a un gran acoplamiento espín-órbita heredado de la presencia de átomos pesados [24], aunque problemas similares aparecen cuando se somete el sistema a un pulso láser muy intenso [25], o incluso cuando ambos procesos compiten en la dinámica [26]. Por tanto, para todos los experimentos en los que se empleen láseres intensos o que se realicen sobre moléculas cuya fotoquímica se caracterice por cruces entre estados muy rápidos, o incluso cuyos estados de espín no estén bien definidos, no hay resultados teóricos fiables obtenidos mediante técnicas de trayectorias.

Para remediar ese defecto, los doctores Jesús González Vázquez e Ignacio Solá, en colaboración con el grupo de la profesora Leticia González de la Universidad de Viena, desarrollaron el método SHARC [27, 28]. SHARC es un método de trayectorias que evalúa los saltos entre potenciales mediante un algoritmo de Tully (surface hopping), debidos a cualquier tipo de acoplamiento, empleando de forma consistente la representación adiabática. Su acrónimo (del inglés) se refiere a “Surface Hopping including Arbitrary Couplings”. Hoy en día es el método estándar para el estudio de la dinámica con trayectorias en moléculas para tratar problemas de cruce de estados. Se ha empleado en varios sistemas, permitiendo elucidar los mecanismos de relajación del ADN [29, 30] sus tiorderivados [31], simulando procesos de obtención de oxígeno singlete [32] o simulando espectros 2D no lineales [33]. En todos estos trabajos los acoplamientos espín-órbita presentes se pueden considerar moderados, al no participar átomos pesados.

Durante esta tesis se ha puesto a punto el método SHARC [27, 28] para poder simular situaciones donde la dinámica viene determinada por acoplamientos no adiabáticos varios órdenes de magnitud más intensos. Tanto debido a acoplamientos espín-órbita en moléculas que contienen átomos de iodo, como en el tratamiento de la dinámica de moléculas ante pulsos láser muy intensos.



La memoria de la tesis está dividida en 5 capítulos, incluyendo esta primera introducción. En el segundo capítulo se detallarán los fundamentos teóricos de la fotoquímica y la dinámica en estados excitados, haciendo hincapié en los acoplamientos que se pueden encontrar en los sistemas moleculares y su tratamiento. A continuación, en el tercer capítulo se exponen los principales métodos numéricos que han sido utilizados durante el presente trabajo para la realización de cualquier tipo de cálculo. El penúltimo capítulo comprende todos los resultados obtenidos en esta tesis, así como su comparación si la hubiera con otros resultados previos en la bibliografía, ya sean de carácter teórico o experimental. Para finalizar, en el capítulo sexto se encuentra un resumen de todo el trabajo desarrollado durante la tesis, así como las conclusiones a las que podemos llegar basándonos en los resultados obtenidos en ella.

## Capítulo 2

# Fundamentos de dinámica en el estado excitado

En este capítulo vamos a explicar brevemente ciertas nociones teóricas y aproximaciones utilizadas, necesarias para comprender el fundamento de nuestro trabajo. En él hemos desarrollado un método para poder incluir en la dinámica de un sistema semiclásico todos los acoplamientos que pudieran existir de forma simultánea. Por tanto, en este capítulo vamos a presentar los distintos tipos de acoplamientos que pueden estar presentes en un sistema molecular.

Para comenzar, por regla general, para estudiar la dinámica de un sistema debemos resolver la Ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo (por hábito, cuando usemos la abreviatura utilizaremos la forma inglesa, TDSE):

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

donde  $t$  es el tiempo y  $\mathbf{R}, \mathbf{r}$  representan las coordenadas colectivas de los núcleos y electrones.  $\Psi$  es la función de onda total del sistema mientras que  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano.

### 2.1 Aproximación de Born-Oppenheimer y acoplamientos no adiabáticos

Pasamos a presentar la Aproximación de Born-Oppenheimer, una herramienta muy utilizada en la química y física que permite separar y por consiguiente tratar de forma distinta la parte electrónica de la nuclear. Supongamos que el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo (no hay campos externos actuando sobre la molécula). En primer lugar ponemos por

separado todos los términos que dependen de las coordenadas electrónicas de los términos que no incluyen tal dependencia en el hamiltoniano:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.2)$$

donde llamamos  $\hat{H}_{el}$  el hamiltoniano electrónico, que incluye el operador cinético de los electrones y la interacción de Coulomb:

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_{el}(\mathbf{r}) + \hat{U}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.3)$$

mientras que  $\hat{T}_N$  es el operador de energía cinética nuclear. En coordenadas cartesianas:

$$\hat{T}_N(\mathbf{R}) = - \sum_I^{3N} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 \quad (2.4)$$

donde  $N$  es el número de átomos y  $M_I$  es la masa del átomo correspondiente moviéndose a lo largo de la coordenada.

Para representar a la función de onda  $\Psi$  utilizaremos una base muy especial, formada por el conjunto de autofunciones que resuelven la ecuación de autovalores del hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = V_i(\mathbf{R}) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.5)$$

Como en esta ecuación  $R$  no es una variable dinámica, puede considerarse un parámetro del hamiltoniano. Tanto las autofunciones como los autovalores  $V_i(\mathbf{R})$  dependen paramétricamente de  $\mathbf{R}$  y tienen una interpretación física interesante.  $\Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  son los llamados estados electrónicos de la molécula. Para cada conjunto de coordenadas nucleares,  $V_i(\mathbf{R})$  proporcionan la energía electrónica. Su gradiente con respecto a dichas coordenadas proporciona la fuerza que actúa sobre los núcleos. Por tanto,  $V_i(\mathbf{R})$  son las superficies de energía potencial (o abreviado del inglés, PES) sobre la cuales los núcleos se van a mover.

Expandiendo la función de onda global  $\Psi$  de la ecuación 2.1 en base a estas funciones de onda electrónicas  $\Phi_j$  obtenemos

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R}, t) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

donde  $\chi_i(R, t)$  son los coeficientes de desarrollo y nuestras funciones de onda nucleares. Si aplicamos  $\hat{H}_{el}$  en el nuevo conjunto de bases, conseguimos:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \\
\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \sum_i \chi_i(\mathbf{R}, t) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \\
\sum_i \chi_i(\mathbf{R}, t) \hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \\
\sum_i \chi_i(\mathbf{R}, t) V_i(\mathbf{R}) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})
\end{aligned} \tag{2.7}$$

Por otra parte, para el término  $\hat{T}_N$  (eq. 2.4) necesitamos obtener la segunda derivada respecto a  $\mathbf{R}$ . De tal forma que si derivamos una primera vez obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \sum_i \chi_i(\mathbf{R}, t) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_i \frac{\partial \chi_i(\mathbf{R}, t)}{\partial \mathbf{R}} \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_i \frac{\partial \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \chi_i(\mathbf{R}, t) \tag{2.8}$$

Y si ahora derivamos una segunda vez:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \sum_i \chi_i(\mathbf{R}, t) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = & \sum_i \frac{\partial^2 \chi_i(\mathbf{R}, t)}{\partial \mathbf{R}^2} \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \\
& \sum_i \frac{\partial^2 \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}^2} \chi_i(\mathbf{R}, t) + 2 \sum_i \frac{\partial \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial \chi_i(\mathbf{R}, t)}{\partial \mathbf{R}}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Tenemos que integrar sobre  $\mathbf{r}$  para poder seguir el movimiento nuclear. Por lo que partiendo de la ecuación 2.7, teniendo en consideración que  $\Phi_i$  son un conjunto de bases ortonormales, podemos multiplicar por la izquierda por  $\Phi_j^*$ , e integrarlo sobre  $\mathbf{r}$  para llegar a:

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{H}_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}, t) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \\
& \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}, t) \hat{H}_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \\
& \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_i(\mathbf{R}, t) V_i(\mathbf{R}) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \\
& \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_i(\mathbf{R}, t) V_i(\mathbf{R}) \delta_{ji} d\mathbf{r} = V_j(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t)
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Si seguimos los mismos pasos para el hamiltoniano total  $\hat{H}$ , según la ecuación 2.2 obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \hat{H} \chi_i(\mathbf{R}, t) \Phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} = V_j(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{R}, t) - \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \chi_j \\
& - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_I} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^* \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \Phi_i \chi_i d\mathbf{R}}_{\Lambda''_{ji}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{M_I} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j^* \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \Phi_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \chi_i d\mathbf{R}}_{\Lambda'_{ji}}
\end{aligned} \tag{2.11}$$

donde  $\Lambda'_{ji}$ ,  $\Lambda''_{ji}$  son las componentes del operador de *Acoplamiento No Adiabático* (*NAC* en inglés), también denominado a veces acoplamiento vibrónico o acoplamiento dinámico. Es aquí donde la aproximación de Born-Oppenheimer se aplica, despreciando todas las derivadas de la función de onda electrónica en función de  $\mathbf{R}$  ( $\Lambda' = \Lambda'' = 0$ ). Otra aproximación algo menos utilizada es la *Aproximación Adiabática*, es algo menos drástica, ya que desprecia solo los términos fuera de la diagonal de las derivadas, manteniendo  $\Lambda'_{jj}$  y  $\Lambda''_{jj}$ .

Finalmente, la aplicación de la Aproximación de Born-Oppenheimer ha simplificado nuestra TDSE hasta:

$$\frac{\partial}{\partial t} \chi(\mathbf{R}, t) = -\frac{i}{\hbar} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \chi(\mathbf{R}, t) + V(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}, t) \right] \tag{2.12}$$

Esta aproximación, que considera que la variación de la función de onda electrónica a lo largo de las coordenadas nucleares es despreciable, se suele explicar de una forma más sencilla como que desde el punto de vista de los electrones, que se mueven mucho más rápido que los núcleos, estos últimos permanecen “estáticos”. Por lo que si consideramos una geometría molecular fija, podemos omitir la dependencia de las coordenadas nucleares ( $\mathbf{R}$ ) en el hamiltoniano electrónico y considerarlas como parámetros (diferentes posiciones nucleares) en vez de variables.

## 2.2 Intersecciones Cónicas

Si bien la Aproximación de Born-Oppenheimer es tremendamente útil y su aplicación es vital en la mayor parte de la química, existen ciertas situaciones donde el acoplamiento entre los movimientos nuclear y electrónico no es en absoluto despreciable, si no que pasa a gobernar la dinámica del sistema. Un ejemplo de esta “ruptura” de la aproximación de Born-Oppenheimer se da en las denominadas Intersecciones Cónicas.

Como hemos visto en la Sección 2.1 las Superficies de Energía Potencial se construyen siguiendo los movimientos nucleares y evaluando en cada configuración nuclear la energía correspondiente de los electrones. Si hacemos esto en base a la aproximación de Born-Oppenheimer (o de la aproximación Adiabática), lo que obtenemos son las Superficies de Energía Potencial Adiabáticas.

La topología de estas PES en las moléculas es muy variable y en ciertas situaciones, a lo largo de una determinada coordenada de reacción ( $R$ ) dos o más superficies de la misma multiplicidad separadas normalmente por una energía considerable, se aproximan mucho, llegando a estar completamente degeneradas en un punto discreto. Si tratamos con un sistema de una sola dimensión, nos encontraremos ante lo que se denomina un *cruce evitado* en el que los estados no llegan a estar completamente degenerados, ya que su reducida dimensionalidad impide la formación del cono.

En esta zona, es evidente que los acoplamientos despreciados en la aproximación BO  $\langle \phi_j | \partial / \partial R \rangle \phi_i$  no van a ser despreciables, ya que la función de onda puede cambiar de forma abrupta con una pequeñísima variación de las coordenadas nucleares, acoplando estados entre sí y permitiendo que parte del paquete de ondas nuclear pueda pasar a otro potencial. Entonces, podemos considerar que el movimiento de los núcleos no puede ser ahora correctamente descrito por solo una superficie, si no que hay que tener en cuenta ambas.

El paso por una cónica suele ser extremadamente rápido, dando lugar a

una transición no radiativa hacia otros estados. Además del obvio interés que despierta su estudio desde el punto de vista fotoquímico, tanto teórico como experimental, se ha descubierto que juegan papeles clave en la fotoquímica de procesos biológicos tales como la fotosíntesis o la fotorecepción retinal.

## 2.3 Acoplamiento espín-órbita

El acoplamiento espín-órbita se produce cuando en algunos átomos relativamente pesados, el momento angular de espín de algunos de sus electrones se acoplan con el propio campo electromagnético producido por su momento angular orbital. Para la mayoría de electrones esta interacción es muy pequeña. Sin embargo, en átomos relativamente pesados, los electrones de las capas más internas se encuentran orbitando a velocidades relativísticas, haciendo que su movimiento orbital sea extremadamente rápido y acoplándose con su espín y creando un momento angular total. Esto provoca en los sistemas que incluyen átomos de este tipo desdoblamiento y desplazamientos energéticos de sus estados electrónicos debido a que ahora el que el espín del electrón esté alineado o antialineado con el momento angular tiene energías distintas.

El tratamiento que se le da desde un punto de vista cuántico es perturbativo, considerándolo una modificación pequeña del sistema. Para átomos ligeros de  $Z < 30$  se suele emplear el modelo de Russel-Saunders o LS, considera que el sistema tiene un momento orbital total  $\vec{L}$  y un momento angular de spin total  $\vec{S}$  de forma que:

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \sum_i^n \vec{l}_i \\ \vec{S} &= \sum_i^n \vec{s}_i\end{aligned}\tag{2.13}$$

creando un momento total:

$$\vec{J} = \sum_i^n \vec{L} + \vec{S}\tag{2.14}$$

Para átomos más pesados, es preferible utilizar el modelo de acoplamiento  $jj$ , ya que para esto átomos las interacciones llegan a ser mayores de los momentos angulares individuales, de espín u orbitales:

$$\vec{j} = \sum_i^n \vec{l}_i + \vec{s}_i\tag{2.15}$$

$$J = \sum_i^n j_i \quad (2.16)$$

## 2.4 Acoplamiento con campos láser

En esta sección indicaremos brevemente cómo describir la interacción del campo eléctrico de un pulso de radiación láser con una molécula mediante distintas aproximaciones y representaciones. En general, en esta tesis usaremos pulsos sencillos, cuyo campo eléctrico ( $\mathcal{E}(t)$ ) se puede representar en el límite clásico (sin cuantizar la radiación) con funciones del tipo:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0(t) \cos(\omega t + \phi) u_{\mathcal{E}} \quad (2.17)$$

siendo  $\mathcal{E}_0(t)$  la función envolvente del campo (por ejemplo una función Gaussiana, o incluso una constante),  $\omega$  la frecuencia central del pulso,  $\phi$  la fase absoluta y  $u_{\mathcal{E}}$  el vector de polarización. Utilizando la aproximación dipolar (teniendo en cuenta que la longitud de onda del campo eléctrico es mucho mayor que el tamaño del sistema físico podemos considerar que la interacción es la misma en todo el sistema), en la elección del gauge de Coulomb el campo va a interactuar con la molécula a través de su momento dipolar,  $\mu(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -e \sum_i r_i + \sum_n Z_n R_n$ . Entonces podemos considerar el nuevo hamiltoniano de nuestro sistema en presencia de radiación, como,

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - \mu(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \mathcal{E}(t) \quad (2.18)$$

entendiendo que se trata de una descripción efectiva, donde la energía no se conserva y donde no estudiamos el efecto de la molécula sobre el campo. Esta descripción será válida mientras la densidad óptica del medio sea baja, esto es, cuando haya muchos más fotones (de una frecuencia que pueda interactuar con el sistema) que moléculas.

Para poder comprender la dinámica de nuestro sistema bajo la acción del campo láser vamos a describir en las siguientes subsecciones diferentes modelos simplificados fácilmente entendibles. Estos modelos son capaces de explicar transiciones entre distintos autoestados del sistema así como efectos de campos láser intensos que modifican los estados moleculares, tal como el efecto Stark.



### 2.4.1 Aproximación de Onda Rotatoria y hamiltoniano de Floquet

Vamos a desarrollar la denominada *Aproximación de Onda Rotatoria* (abreviado del inglés como RWA) que veremos separa los efectos de la frecuencia y de la amplitud del campo láser en el sistema. Pongamos como ejemplo el caso más sencillo, un sistema con dos estados electrónicos ( $\Phi_1$  and  $\Phi_2$ ) acoplados por un campo láser cuya frecuencia central es próxima a transiciones electrónicas resonantes. De esta forma, para nuestro sistema el hamiltoniano sería el siguiente:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{T}_N(\mathbf{R}) + V_1(\mathbf{R}) & -\mu_{12}(\mathbf{R})u_{\mathcal{E}}\mathcal{E}_0(t)[e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}]/2 \\ -\mu_{21}(\mathbf{R})u_{\mathcal{E}}\mathcal{E}_0(t)[e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}]/2 & \hat{T}_N(\mathbf{R}) + V_2(\mathbf{R}) \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

donde  $V_1(\mathbf{R})$  y  $V_2(\mathbf{R})$  son las curvas de energía potencial y

$$\mu_{12}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \Phi_1(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mu(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Phi_2(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$

es el momento dipolar de transición entre ambos estados electrónicos. La matriz hamiltoniana se debe aplicar sobre el vector de coeficientes  $\chi_1(\mathbf{R}, t)$  y  $\chi_2(\mathbf{R}, t)$ . Además, fuera de la diagonal existirán términos cinéticos,  $K(\mathbf{R})$ , de acoplamiento no adiabático entre los potenciales, y términos  $V_{SO}(\mathbf{R})$  de acoplamiento espín-órbita. En lo que sigue los omitimos pues no intervienen directamente en el acoplamiento radiación-materia. Además, el efecto de  $V_{SO}(\mathbf{R})$  se puede incorporar fácilmente a los potenciales  $V_1(\mathbf{R})$  y  $V_2(\mathbf{R})$ . Si el efecto de  $K(\mathbf{R})$  no es despreciable, siempre se puede añadir al hamiltoniano final resultante.

Antes de realizar la RWA, primero aplicamos una transformación unitaria en el sistema, “rotando” la base de acuerdo a la frecuencia del láser, por lo que las nuevas funciones de onda del sistema serían:

$$\begin{aligned} \chi'_1 &= \chi_1 \\ \chi'_2 &= \chi_2 e^{+i\omega t} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Ahora la derivada temporal de  $\chi'_2$  es:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \chi_2 = -\frac{\hbar}{i} e^{-i\omega t} \frac{\partial}{\partial t} \chi'_2 + \hbar \omega \chi'_2 e^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

Por lo que, omitiendo la dependencia con  $\mathbf{R}$  para simplificar la notación,

el hamiltoniano quedará:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \begin{array}{cc} \hat{T}_N + V_1 & -\mu_{12}u_{\mathcal{E}}\mathcal{E}_0(t)[e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}]e^{-i\omega t}/2 \\ -\mu_{21}u_{\mathcal{E}}\mathcal{E}_0(t)[e^{+i\omega t} + e^{-i\omega t}]e^{+i\omega t}/2 & \hat{T}_N + V_2 - \hbar\omega \end{array} = \\
 &= \begin{array}{cc} \hat{T}_N + V_1 & -\mu_{12}u_{\mathcal{E}}\mathcal{E}_0(t)[e^{-2i\omega t} + 1]/2 \\ -\mu_{21}u_{\mathcal{E}}\mathcal{E}_0(t)[e^{+2i\omega t} + 1]/2 & \hat{T}_N + V_2 - \hbar\omega \end{array} \quad (2.22)
 \end{aligned}$$

En este momento se aplica la *RWA*, despreciando los términos que dependen de  $e^{\pm 2i\omega t}$ , ya que las funciones  $\chi_1$  y  $\chi_2$  varían fundamentalmente con la envolvente  $\mathcal{E}(t)$ , que oscila mucho más lentamente que  $e^{\pm 2i\omega t}$ . Esto es, si seguimos la dinámica del sistema en el tiempo en que se mueven los núcleos, representados por las funciones  $\chi_n$ , cuando actúan campos que inducen transiciones electrónicas (típicamente en el espectro visible-ultravioleta), el valor promedio temporal de  $e^{\pm 2i\omega t} \approx 0$ . Desde otra perspectiva, la aproximación *RWA* consiste en despreciar la probabilidad de absorción de luz mediante el componente no resonante  $e^{i\omega t}$  y la probabilidad de emisión estimulada mediante el componente  $e^{-i\omega t}$ .

Tras aplicar la aproximación *RWA*, el hamiltoniano se simplifica como:

$$\hat{H}_{RWA} = \begin{array}{cc} \hat{T}_N + V_1 & -\mu_{12}u_{\mathcal{E}}\mathcal{E}_0(t)/2 \\ -\mu_{21}u_{\mathcal{E}}\mathcal{E}_0(t)/2 & \hat{T}_N + V_2(\mathbf{R}) - \hbar\omega \end{array} \quad (2.23)$$

En la aproximación (o método de Floquet) uno parte de muchas réplicas de los potenciales a los que se suman o restan las energías de  $n$  fotones, lo que permite describir procesos multifotónicos, despreciando a conveniencia, à la *RWA*, aquellos procesos más alejados de resonancia. La réplica mínima del hamiltoniano del sistema en la aproximación de Floquet (con los potenciales más/menos un fotón) coincide exactamente con la aproximación *RWA*. Aunque la teoría de Floquet se puede desarrollar de forma rigurosa a partir de los llamados estados vestidos del hamiltoniano completo de la molécula más la radiación aquí sólo proporcionaremos argumentos heurísticos sencillos para entender cómo se obtiene el hamiltoniano de Floquet, así como sus similitudes y diferencias con la *RWA*. Para ello consideremos un sistema de tres potenciales  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  (donde el subíndice indica el orden de energía) acoplados a través de dos pulsos de radiación láser,  $\mathcal{E}_1(t)$ , caracterizado por una frecuencia central  $\omega_1$  y  $\mathcal{E}_2(t)$ , de frecuencia  $\omega_2$ . Supongamos, para facilitar la descripción, que el sistema tiene paridad, de forma que sólo son distintos de cero los momentos dipolares de transición  $\mu_{12}$  y  $\mu_{23}$ . Finalmente, llamemos  $\mathcal{E}_1(t)$  al láser cuya frecuencia es tal que, para ciertos valores de  $\mathbf{R}$ ,  $V_1(\mathbf{R}) + \hbar\omega_1 \approx V_2(\mathbf{R})$ , mientras que  $\omega_2$  se elige de forma que  $V_2(\mathbf{R}) + \hbar\omega_2 \approx V_3(\mathbf{R})$  para ciertos valores de  $\mathbf{R}$ . En primer lugar procedemos con la transformación unitaria:

$$\begin{aligned}\chi'_1 &= \chi_1 \\ \chi'_2 &= \chi_2 e^{+i\omega_1 t} \\ \chi'_3 &= \chi_3 e^{+i(\omega_1 + \omega_2)t}\end{aligned}\tag{2.24}$$

Para simplificar la notación omitiremos la dependencia con  $\mathbf{R}$  y prescindiremos en este momento de la caracterización vectorial del proceso, o sea, supondremos que los vectores polarización están alineados con los vectores momentos dipolar de transición,  $\mu_{ij} u_{\mathcal{E}_k} \mathcal{E}_{k,0}(t) = \mu_{12} \mathcal{E}_{k,0}(t)$ , donde  $\mathcal{E}_{k,0}(t)$  es la envolvente del láser  $k$  y los índices  $i, j$  varían de 1 a 3. (Hay que adoptar con cuidado esta aproximación especialmente cuándo las transiciones tienen distintas simetrías, por ejemplo, si una es paralela y otra perpendicular al eje de la molécula, y los campos son intensos y pueden provocar alineamiento molecular.)

Analicemos los elementos fuera de la diagonal de la matriz hamiltoniano:

$$\hat{H}_{12} = -\mu_{12} (\mathcal{E}_{1,0}(t)[e^{+i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t}] + \mathcal{E}_{2,0}(t)[e^{+i\omega_2 t} + e^{-i\omega_2 t}]) e^{-i\omega_1 t}/2$$

En la RWA suprimimos todos los procesos más alejados de la resonancia,  $e^{-2i\omega_1 t} \approx e^{-i(\omega_2 + \omega_1)t} \approx e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \approx 0$ , aunque es evidente que el último término oscilará a una frecuencia mucho menor que el resto. De forma que  $\hat{H}_{12} \approx \mu_{12} \mathcal{E}_{1,0}(t)/2 = \hat{H}_{21}$ . Por otro lado  $\hat{H}_{13} = 0$  y

$$\hat{H}_{23} = -\mu_{23} (\mathcal{E}_{1,0}(t)[e^{+i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t}] + \mathcal{E}_{2,0}(t)[e^{+i\omega_2 t} + e^{-i\omega_2 t}]) e^{-i\omega_2 t}/2 \approx -\mu_{23} \mathcal{E}_{2,0}(t)$$

De manera que en la aproximación RWA obtenemos el hamiltoniano:

$$\hat{H}_{RWA} = \begin{pmatrix} \hat{T}_N + V_1 & -\mu_{12} \mathcal{E}_{1,0}(t)/2 & 0 \\ -\mu_{12} \mathcal{E}_{1,0}(t)/2 & \hat{T}_N + V_2 - \hbar\omega_1 & -\mu_{23} \mathcal{E}_{2,0}(t)/2 \\ 0 & -\mu_{23} \mathcal{E}_{2,0}(t)/2 & \hat{T}_N + V_3 - \hbar(\omega_1 + \omega_2) \end{pmatrix}\tag{2.25}$$

Es posible que las frecuencias de ambos láseres sean parecidas y en caso extremo, podríamos considerar un proceso de dos fotones a través del cuál queremos acceder a  $V_3$  usando un sólo láser que aporta dos fotones. Evidentemente en tal caso no podemos suponer que  $e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \approx 0$ . En principio, en RWA se pueden evitar estas aproximaciones, pero el precio a pagar es tener un hamiltoniano con términos no diagonales en variable compleja.

En la aproximación de Floquet, consideremos un subsector del hamiltoniano en el que hay  $N$  fotones en el láser  $\mathcal{E}_1(t)$  y  $M$  fotones en  $\mathcal{E}_2(t)$ . Pongamos por tanto que el operador de la energía del sistema, en el estado inicial, viene determinado por  $\hat{H}_{11} = \hat{T}_N + V_1 + N\hbar\omega_1 + M\hbar\omega_2$ . Desde

$V_1$  podemos acceder a  $V_2$  absorbiendo un fotón de  $\mathcal{E}_1(t)$ . Para describir este proceso necesitamos el elemento de matriz  $\hat{H}_{12} = -\mu_{12}\mathcal{E}_1(t)/2$  y su complejo conjugado  $\hat{H}_{21}$ . La energía del estado de llegada vendrá descrita por  $\hat{H}_{22} = \hat{T}_N + V_2 + (N-1)\hbar\omega_1 + M\hbar\omega_2$ . Pero en principio, especialmente si la frecuencia de los dos láseres no es muy diferente, también podemos acceder a  $V_2$  usando un fotón de  $\mathcal{E}_2(t)$ . Para describir la energía de este estado necesitamos incluir el elemento de matriz  $\hat{H}_{33} = \hat{T}_N + V_2 + N\hbar\omega_1 + (M-1)\hbar\omega_2$ , mientras que la transición es posible mediante el elemento de matriz,  $\hat{H}_{13} = -\mu_{12}\mathcal{E}_2(t)/2$ . Observemos que en el hamiltoniano de Floquet, el potencial molecular  $V_2$  aparece como dos estados distintos (son estados distintos del hamiltoniano completo de la molécula y la radiación). Para obtener la población total en dicho estado electrónico, habrá que sumar las poblaciones en  $V_2$  y en  $V_3$ . Finalmente, podemos llegar a  $V_3$  absorbiendo un fotón de  $\mathcal{E}_1(t)$  y otro de  $\mathcal{E}_2(t)$ , para lo que necesitamos incluir el elemento diagonal de matriz  $\hat{H}_{44} = \hat{T}_N + V_3 + (N-1)\hbar\omega_1 + (M-1)\hbar\omega_2$  y los correspondientes a los tránsitos de  $V_2$  a  $V_4$  (vía un fotón de  $\mathcal{E}_2(t)$ ),  $\hat{H}_{24} = -\mu_{23}\mathcal{E}_2(t)$  y de  $V_3$  a  $V_4$  (vía un fotón de  $\mathcal{E}_1(t)$ ),  $\hat{H}_{34} = -\mu_{23}\mathcal{E}_1(t)$ .

A estos elementos podríamos añadir  $\hat{H}_{55} = \hat{T}_N + V_3 + (N-2)\hbar\omega_1 + M\hbar\omega_2$  y  $\hat{H}_{66} = \hat{T}_N + V_3 + N\hbar\omega_1 + (M-2)\hbar\omega_2$  y los correspondientes elementos fuera de la diagonal. Sin embargo, si sólo hay un láser presente,  $\mathcal{E}_1(t) = \mathcal{E}_2(t)$ . Sólo hay  $N$  fotones y los últimos elementos del hamiltoniano ( $\hat{H}_{55}$  y  $\hat{H}_{66}$ ) son redundantes pues ya están presentes en el hamiltoniano. Por otro lado, si los dos pulsos tienen distintas frecuencias y se eligen de forma que el proceso  $V_1 + \hbar(\omega_1 + \omega_2)$  sea resonante con  $V_3$ , en general los otros procesos no serán resonantes y por tanto serán mucho más improbables, de forma que usualmente se omiten en el hamiltoniano de Floquet.

Incluyendo  $N\omega_1 + M\omega_2$  en la elección del cero de energía (o equivalentemente, realizando una transformación unitaria o suponiendo  $N = M = 0$ ) uno obtiene la matriz hamiltoniano:

$$\hat{H}_F = \begin{pmatrix} \hat{T}_N + V_1 & -\mu_{12}\mathcal{E}_{1,0}(t)/2 & 0 & 0 \\ -\mu_{12}\mathcal{E}_{1,0}(t)/2 & \hat{T}_N + V_2 - \hbar\omega_1 & 0 & -\mu_{23}\mathcal{E}_{2,0}(t)/2 \\ -\mu_{12}\mathcal{E}_{2,0}(t)/2 & 0 & \hat{T}_N + V_2 - \hbar\omega_2 & -\mu_{23}\mathcal{E}_{1,0}(t)/2 \\ 0 & -\mu_{23}\mathcal{E}_{2,0}(t)/2 & -\mu_{23}\mathcal{E}_{1,0}(t)/2 & \hat{T}_N + V_3 - \hbar(\omega_1 + \omega_2) \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Si despreciamos la probabilidad de excitar  $V_2$  mediante absorción de un fotón de  $\mathcal{E}_{2,0}(t)$  (por ser un proceso no resonante), eliminando la tercera fila y la tercera columna del hamiltoniano, recuperamos el hamiltoniano RWA.

### 2.4.2 Descripción de la interacción en la representación adiabática: Potenciales Inducidos por la Luz

Tanto en la aproximación RWA como en el hamiltoniano de Floquet, los elementos fuera de la diagonal del hamiltoniano realizan el papel fundamental de la interacción de la radiación con la molécula, induciendo transiciones entre los potenciales. En la nomenclatura típica de la Química Cuántica (si el acoplamiento fuese intrínseco y no externo) esta descripción es análoga al uso de la representación (o de potenciales) diabáticos. Sin embargo, también es posible realizar una transformación unitaria que diagonalice la matriz de energía potencial y traslade los efectos de los acoplamientos a los elementos de la diagonal del hamiltoniano, esto es, a los potenciales, como fue sugerido originalmente por Thomas George[34] y André Bandrauk[35]. El procedimiento, como veremos, es especialmente útil cuando se emplean campos intensos. Entonces, los procesos multifotónicos o fotodisociativos se pueden interpretar en término de procesos tales como predisociación, cruces evitados o intersecciones cónicas, configurando un diccionario familiar para los químicos. Los potenciales adiabáticos en presencia de radiación se llaman potenciales inducidos por la luz, y usaremos el acrónimo LIP (del inglés, *light-induced potentials*) para referirnos a ellos. Los LIPs no son sólo útiles como conceptos para explicar los procesos de transferencia de población en presencia de campos intensos, sino que se comportan como verdaderas superficies de energía potencial que determinan, por ejemplo, la geometría de la molécula y las propiedades fotoquímicas y fotofísicas inducidas por el campo. En esta sección indicaremos cómo se calculan y cómo puede obtenerse información a partir de ellos.

Partiremos del hamiltoniano RWA de dos potenciales acoplados por un campo intenso [Ec.(2.23)], suponiendo que la molécula está alineada con el campo, e introduciendo los acoplamientos no adiabáticos

$$\hat{H}_{RWA} = \begin{pmatrix} \hat{T}_N & K \\ K & \hat{T}_N \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1(\mathbf{R}) & -\frac{1}{2}\mu_{12}(\mathbf{R})\mathcal{E}(t) \\ -\frac{1}{2}\mu_{12}(\mathbf{R})\mathcal{E}(t) & V_2(\mathbf{R}) - \hbar\omega \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

El principal efecto no lineal del láser (fuera de inducir transiciones multifotónicas resonantes cuando la frecuencia lo permite) consiste en variar las energías del hamiltoniano, o sea, los potenciales moleculares. Para ello, debemos diagonalizar la matriz de energía potencial de la Ec.(2.27). El tratamiento del sistema será distinto dependiendo de si la frecuencia del láser no permite un tránsito resonante entre los dos potenciales o si es resonante para ciertos valores de  $\mathbf{R}$ .

En el primer caso, el efecto de  $V_2$  sobre  $V_1$  (y de  $V_1$  sobre  $V_2$ ) es menos importante que el efecto de todo el resto de estados electrónicos. Una “diagonalización aproximada” del sistema consiste en tratar mediante teoría de perturbaciones de segundo orden el efecto del láser sobre la molécula, o sea, calcular los corrimientos Stark dinámicos inducidos por el láser. En tal caso los LIPs  $V_1^a(\mathbf{R}, \mathcal{E})$  y  $V_2^a(\mathbf{R}, \mathcal{E})$  pueden aproximarse como

$$V_j^a(R, \mathcal{E}) \approx V_j(R) - \frac{1}{4} \alpha_{jj}(\mathbf{R}) \mathcal{E}^2(t)(t)$$

donde  $\alpha_{jj}(\mathbf{R})$  es la polarizabilidad dinámica. (Si  $\omega$  es mucho menor que la frecuencia del tránsito entre  $V_1$  y  $V_2$  es habitual usar la polarizabilidad estática en vez de la polarizabilidad dinámica.) Salvo que la polarizabilidad  $\alpha_{jj}(\mathbf{R})$  cambie drásticamente, el efecto Stark desplazará los potenciales aumentando típicamente la separación de energías entre  $V_1^a$  y  $V_2^a$ , pero no cambiará de forma muy apreciable la estructura o topología de los potenciales. Los LIPs no diferirán mucho de los potenciales moleculares originales de la molécula en ausencia de radiación.

Sin embargo, si  $\omega$  es tal que el tránsito electrónico es resonante o cuasi-resonante,  $V_1(\mathbf{R}) + \hbar\omega_1 \approx V_2(\mathbf{R})$ , para ciertos valores de  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_c$ . Entonces tenemos que diagonalizar la matriz potencial de la Ec.(2.27) exactamente, ya que alrededor de  $\mathbf{R}_c$  el efecto del acoplamiento sobre la estructura del LIP es determinante. En Física Atómica a este proceso se le denomina usualmente desdoblamiento Autler-Townes[36], en vez de corrimiento Stark. Aplicando la matriz de rotación

$$\begin{pmatrix} \cos \theta(\mathbf{R}; \mathcal{E}) & \sin \theta(\mathbf{R}; \mathcal{E}) \\ -\sin \theta(\mathbf{R}; \mathcal{E}) & \cos \theta(\mathbf{R}; \mathcal{E}) \end{pmatrix}$$

donde  $\theta(\mathbf{R}; \mathcal{E}(t))$  es el ángulo de mezcla que diagonaliza la matriz para cada valor de  $t$  y de  $\mathbf{R}$ , podemos obtener los autovalores instantáneos,  $V_1^a(\mathbf{R}; \mathcal{E})$ , esto es, los LIPs. La matriz hamiltoniano en la representación adiabática será

$$\mathbf{H}^{\text{DS}} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}' & \mathbf{K}' \\ \mathbf{K}' & \mathbf{T}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_1^a(\mathbf{R}; \mathcal{E}) & i\dot{\theta} \cos 2\theta \\ -i\dot{\theta} \cos 2\theta & V_2^a(\mathbf{R}; \mathcal{E}) \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

El hamiltoniano, sin embargo, no es completamente diagonal. Tendrá componentes cinéticos fuera de la diagonal, los denominados acoplamientos no adiabáticos espaciales que dependen de la variación de la función de onda electrónica con la coordenadas nucleares, y los denominados acoplamientos no adiabáticos temporales, que dependen de la derivada temporal del ángulo de mezcla, y por tanto de la variación temporal del pulso. Si el pulso varía lentamente y los LIPs están suficientemente separados en energía,

se pueden despreciar estos términos, en cuyo caso la dinámica se desarrolla únicamente en el LIP inicialmente poblado, por ejemplo,  $V_1^a(\mathbf{R}; \mathcal{E})$ . Sin embargo, en la representación de los potenciales moleculares la dinámica suele implicar transiciones rápidas (o saturación) entre los dos potenciales, ya que las características del LIP son muy distintas a ambos lados de cada  $\mathbf{R}_c$ .

Escribiendo el LIP inicialmente poblado en función de los potenciales moleculares,

$$V_1^a(\mathbf{R}; \mathcal{E}) = \cos \theta(\mathbf{R}; \mathcal{E}) V_1(\mathbf{R}) + \sin \theta(\mathbf{R}; \mathcal{E}) V_2(\mathbf{R}) \quad (2.29)$$

Supongamos, para elegir el ejemplo más sencillo, que se trata de una molécula diatómica y hay un único punto de corte o resonancia entre los potenciales,  $R_c$ . Entonces el LIP presenta un cruce evitado en  $R_c$  y no una intersección cónica. El ángulo de mezcla variará de 0 a  $\pi/2$  a ambos lados de  $R_c$ . Antes del cruce,  $V_1^a(R; \mathcal{E}) \approx V_1(R)$ , mientras que después del cruce,  $V_1^a(R; \mathcal{E}) \approx V_2(R)$ . Los LIPs heredan las formas de los potenciales moleculares que mezclan,

$$\begin{aligned} V_1^a(R, t) &= \frac{1}{2}(V_1(R) + V_2(R) - \hbar\omega) - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta(R)^2 + [\mu_{12}(R)\mathcal{E}(t)]^2} \\ V_2^a(R, t) &= \frac{1}{2}(V_1(R) + V_2(R) - \hbar\omega) + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta(R)^2 + [\mu_{12}(R)\mathcal{E}(t)]^2} \end{aligned} \quad (2.30)$$

donde  $\Delta = V_2(R) - V_1(R) - \hbar\omega$ . En el punto de cruce entre los potenciales moleculares (desplazados por la energía del fotón),  $R_c$ ,  $\Delta(R_c) = 0$ . Sin embargo, en presencia del láser se produce un cruce evitado inducido por la luz,  $\Delta^a(R_c; \mathcal{E}) = V_2^a(R_c) - V_1^a(R_c) = \mu_{12}(R_c)\mathcal{E}$  que genera una separación entre los potenciales controlada por la amplitud del pulso láser. El cruce evitado opera de forma análoga a una conversión interna en la dinámica post Born-Oppenheimer. En el límite adiabático, en el que hay una gran separación energética entre los LIPs (el acoplamiento es intenso y el pulso varía lentamente durante el cruce de población) el paso de un paquete de ondas de un lado a otro de  $R_c$  equivale a una transferencia completa de población de  $V_1$  a  $V_2$ . Evidentemente, para que se de la transición, es necesario tanto la presencia de cruces evitados inducidos por la luz, como que el paquete de ondas nuclear pase por esa región del potencial con suficiente energía cinética.

## Capítulo 3

# Métodos numéricos empleados

En este capítulo vamos a recoger toda la metodología empleada para realizar los cálculos de nuestras simulaciones. En la presente tesis se han utilizado dos grandes tipos de dinámica distintos: dinámica cuántica y dinámica semiclásica. Ambas tienen en común el tratamiento cuántico que se hace de los electrones, creando estos una PES sobre la cual va a evolucionar la parte nuclear. Es en esta parte nuclear donde ambos tipos de métodos se diferencian. El método de dinámica cuántica utiliza un paquete de ondas vibracional cuántico, que se propaga por las PES, mientras que las simulaciones semiclásicas emplean las ecuaciones de Newton para mover los núcleos de forma clásica.

Es por esto que comenzaremos analizando los métodos ab initio que han sido usados para calcular las PES sobre las que evolucionará la parte nuclear. Después explicaremos el método de dinámica cuántica que en esta tesis ha sido utilizado principalmente a modo comparativo. Por último entraremos en detalle en la descripción de los métodos semiclásicos empleados, en especial del método SHARC, cuya implementación y prueba ha sido el principal objetivo de esta tesis.

### 3.1 Métodos de estructura electrónica

En esta sección vamos a dar una visión general de los métodos teóricos utilizados en los cálculos de esta tesis. Estos métodos tratan de encontrar soluciones aproximadas para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para sistemas polielectrónicos donde no existe una solución conocida.



### 3.1.1 Ecuación de Schrödinger y la función de onda

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

En esta ecuación,  $\Psi$  es la función de onda de nuestro sistema,  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano que puede dividirse a su vez en un operador cinético ( $\hat{T}$ ) y otro de energía potencial ( $\hat{V}$ ) también llamado término de Coulomb, así, para una partícula simple y no relativista, quedaría de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V} \quad (3.2)$$

Donde  $\nabla$  es el operador diferencial en función de las coordenadas de la partícula.

#### 3.1.1.1 Aproximación Orbital

Si estamos hablando de átomos polielectrónicos, nuestro sistema va a tener  $M$  núcleos ( $N$ ) con carga  $Z$  y masa  $M$  y  $n$  electrones ( $e$ ) con carga  $-1$  y masa  $1$  si pasamos a utilizar unidades atómicas para simplificar ligeramente. Siendo  $R$  o  $r$  las distancias entre núcleos o electrones según corresponda. Ahora podemos separar nuestro hamiltoniano en:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \sum_{I<J}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{H}_N} + \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{H}_e} \quad (3.3)$$

Donde  $\hat{T}_N$  y  $\hat{T}_e$  son respectivamente los operadores cinéticos nuclear y electrónico,  $\hat{V}_{Ne}$  es la atracción de Coulomb entre electrones y núcleos,  $\hat{V}_{NN}$  y  $\hat{V}_{ee}$  son los términos de repulsión entre núcleos y entre electrones respectivamente. Es este último término repulsivo interelectrónico el que al depender simultáneamente de las coordenadas de dos electrones, no permite separar los términos en función de uno u otro electrón y por tanto imposibilitando la resolución de la ecuación de Schrödinger de forma analítica.

#### 3.1.1.2 Producto de Hartree

Ya que la ecuación de Schrödinger no se podía resolver para un sistema polielectrónico, se trató de solucionar de forma numérica. Una primera

aproximación consistió en sustituir este término bielectrónico por una suma de varios operadores monoeléctricos, transformando un sistema irresoluble de  $n$  electrones en  $n$  sistemas resolubles de un solo electrón. Las soluciones a estas ecuaciones son los orbitales hidrogenoides monoeléctricos, más concretamente a estas funciones de onda monoeléctricas se las denomina “espín-orbitales”  $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ . Por ejemplo, para el sistema más simple, de dos electrones tendríamos:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \quad (3.4)$$

A esta ecuación se le denomina “Producto de Hartree”. Estos espín-orbitales se pueden descomponer a su vez en una parte espacial y otra de espín.  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  sería la parte espacial que representaría la distribución espacial del electrón de forma que su cuadrado  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$  representa la probabilidad de encontrar al electrón en un diferencial de volumen  $d\mathbf{r}$  alrededor de  $\mathbf{r}$ . Por otro lado, tendríamos la parte de espín, que especifica en qué espín se encuentra el electrón,  $\alpha(\omega)$  (espín arriba  $\uparrow$ ) o  $\beta(\omega)$  (espín abajo o  $\downarrow$ ), quedando:

$$\chi_i(\mathbf{x}_i) = \psi_i(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega) \text{ ó } \psi_i(\mathbf{r}_i)\beta(\omega) \quad (3.5)$$

Sin embargo, pronto Slater y Fock se dieron cuenta que la utilización del producto de Hartree no satisface dos principios básicos derivados de la naturaleza intrínseca de los fermiones. Uno de ellos es el principio de antisimetría, el cual implica que el intercambio de un electrón por otro no debe generar ningún cambio en las propiedades del sistema, (es decir son indistinguibles) sin embargo, al ser fermiones, la función de onda debe cambiar de signo:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (3.6)$$

El otro es el principio de exclusión de Pauli, que establece que dos electrones no pueden tener todos los números cuánticos idénticos. Si dos (o más) electrones compartiesen los mismos números cuánticos. Si ambos electrones tuviesen exactamente el mismo estado cuántico, en 3.4 podríamos sustituir por una expresión más genérica:

$$\Psi = \chi\chi \quad (3.7)$$

Si ahora incorporamos esta expresión en 3.6, veríamos que la única forma de cumplirse sería:

$$\chi\chi = -\chi\chi = 0 \quad (3.8)$$

Lo cual implicaría que dicho estado no puede existir. Por otro lado, el producto de Hartree es una función de onda independiente

de cada electrón o sin correlación. Esto es, que la probabilidad global de la función de que todos los electrones se encuentren simultaneamente en sus correspondientes coordenadas es simplemente el producto de las probabilidades de encontrar cada electrón en sus coordenadas correspondientes, sin tener en cuenta los demás electrones. Para el caso de dos electrones:

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = |\chi_i(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \quad (3.9)$$

Sin embargo, en la realidad, dos electrones que se acercasen el uno al otro, se verían repelidos, por lo que la probabilidad de encontrar a cada uno debería depender de las coordenadas de los demás electrones del sistema.

### 3.1.1.3 Determinante de Slater

Slater entonces propuso utilizar una combinación lineal de spin-orbitales, que al contrario que el producto de Hartree, sí podía representar correctamente funciones de onda antisimétricas y cumplía con el principio de exclusión de Pauli. A esta combinación, representada matemáticamente en forma de determinante, se le denominó “Determinante de Slater”, que para dos electrones quedaría:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2)) \quad (3.10)$$

o de forma más general para un sistema de  $N$  electrones y  $n$  spin-orbitales:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.11)$$

donde  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  en la primera ecuación y  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  en la segunda son simplemente factores de normalización. Intercambiar dos electrones correspondería a intercambiar dos filas del determinante, lo que matemáticamente implica cambiar el signo del mismo, esto hace que se cumpla el principio de antisimetría. Por otro lado, si dos electrones ocupasen el mismo spin-orbital, implicaría tener dos columnas idénticas, lo que se corresponde matemáticamente con un determinante nulo, demostrando así que se cumple el principio de exclusión. Esta es la forma más sencilla de construir una función de onda polielectrónica que cumpla los principios de antisimetría y de exclusión de Pauli. Sin embargo se puede demostrar sustituyendo en la ecuación 3.10 que si bien para dos electrones con igual spin sí se recoge correlación entre ellos, para dos

electrones con distinto spin esta correlación es cero:

Para los dos electrones con idéntico spin pero distinto orbital espacial:

$$\begin{aligned}\chi_1(\mathbf{x}_1) &= \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \\ \chi_2(\mathbf{x}_2) &= \psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\end{aligned}\quad (3.12)$$

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (3.13)$$

Si ahora definimos una probabilidad  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  que sea la de encontrar el electrón 1 en un espacio  $d\mathbf{r}_1$  alrededor de  $\mathbf{r}_1$  y a la vez el electrón 2 en un espacio  $d\mathbf{r}_2$  alrededor de  $\mathbf{r}_2$ , para calcularla debemos integrar en la ecuación 3.13 sobre el espín de los electrones:

$$\begin{aligned}P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 - \\ &\quad [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)] \} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\end{aligned}\quad (3.14)$$

Este último término entre corchetes es un término cruzado que hace que las probabilidades de distintos electrones estén correlacionadas. Ahora si calculamos la probabilidad de encontrar a ambos electrones en el mismo hueco veremos que  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$ .

Sin embargo, para espines opuestos tendríamos:

$$\begin{aligned}\chi_1(\mathbf{x}_1) &= \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \\ \chi_2(\mathbf{x}_2) &= \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\end{aligned}\quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 &= \\ \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\end{aligned}\quad (3.16)$$

y si de nuevo integramos para calcular la probabilidad obtenemos:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} [|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.17)$$

### 3.1.2 Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock o del campo autoconsistente (SCF) fue propuesto inicialmente por Hartree en 1930 como una serie de ecuaciones y algoritmos que aplicados a una función de onda monodeterminantal del sistema permitiría resolver para él la ecuación de Schrödinger de forma aproximada. Ha sido clave para el estudio de la química teórica y también para el desarrollo de métodos más modernos y precisos que de él dependen como un

primer paso. Posteriormente se añadió el operador de Fock para que aplicado sobre un determinante de Slater se llegara a un conjunto de ecuaciones de autovalores:

$$\hat{F}_i |\chi_i(\mathbf{r}_i)\rangle = \epsilon_i |\chi_i(\mathbf{r}_i)\rangle \quad (3.18)$$

siendo  $\epsilon_i$  la energía electrónica del espín-orbital  $i$  y  $\hat{F}_i$  el operador de Fock que un el operador de energía monoelectrónico (por lo que no incluye correlación electrónica):

$$\hat{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Z_e^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^n (\hat{J}_{ji} - \hat{K}_{ji}) \quad (3.19)$$

donde  $\hat{h}_i$  es el hamiltoniano monoelectrónico para el electrón  $i$ ,  $\hat{J}_i$  es el operador de Coulomb para la repulsión interelectrónica del electrón  $i$  debida al resto de electrones y  $\hat{K}$  es el operador de intercambio.

De esta forma, cada electrón experimenta un campo promedio en base al resto de los electrones. Es por esto que al cambiar un electrón, los campos experimentados por los demás se verán alterados. Para resolver este problema es necesario el uso de métodos iterativos que conduzcan a una convergencia, dando lugar a un conjunto de espín-orbitales ortonormales  $\chi_i$  con una energía  $\epsilon_i$  de los cuales los  $n$  primeros estarán ocupados mientras que los otros se consideran vacíos o “virtuales”.

Con esto ya tendríamos construido nuestro determinante de Slater para el estado fundamental, lo que nos permitiría calcular la energía para ese estado fundamental con esa base utilizada. Cuanto mejor sea esa base (mayor número de funciones) mejor energía obtendremos (menor). Sin embargo llegado un punto, la energía obtenida no se puede mejorar más, esto se denomina el límite de HF y viene dado por el principio variacional, que establece que solo la función de onda exacta proporcionará el valor exacto de la energía (no relativista) para este estado fundamental. Al estar nuestra función de onda compuesta por un conjunto de funciones de base, nunca se llegará a obtener la energía exacta. A esta energía “perdida” respecto de la energía total exacta se le denomina *energía de correlación*

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF\lim} \quad (3.20)$$

### 3.1.3 Configuración de interacciones

Hemos visto que en el cálculo de Hartree-Fock se utilizaba un espín-orbital para calcular la energía del estado fundamental. Sin embargo se podrían utilizar más espín-orbitales para reducir la energía obtenida mediante HF, creando la función de onda como combinación lineal de estos espín-orbitales.

Estos espín-orbitales nuevos representan excitaciones de los electrones a otros orbitales. A los métodos que utilizan más de un espín-orbital para representar su función de onda total se les denomina *métodos multireferenciales* y son en general métodos más sofisticados que pueden resolver problemas para los que el método de Hartree-Fock se queda corto. Es por esto que se les suele denominar también métodos *post Hartree-Fock*.

El método más sencillo conceptualmente (que no computacionalmente) es el *Full Configuration Interaction* en el que se incluyen todas las posibles excitaciones desde todos los electrones. También se incluyen todas las dobles y triples excitaciones, y así sucesivamente. Esta función de onda con todas las posibilidades incluídas es la función de onda exacta no relativista (para la base empleada).

$$|\Psi_{FCI}\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (3.21)$$

Por supuesto, este número de configuraciones o CSFs es altísimo, haciendo imposible el cálculo de más de unos pocos electrones. Sin embargo, este cálculo se puede truncar en el tipo de excitaciones, por ejemplo un método más comunmente utilizado se denomina CISD (CI Singles Doubles) en el que solo se permiten excitaciones sencillas y dobles.

### 3.1.4 CAS-SCF

El método Complete Active Space-Self Consistent Field se basa en un cálculo FCI, en el que además se optimizan de los coeficientes de estas configuraciones, también se produce una optimización de los orbitales moleculares. De nuevo hacer esto incrementaría aún más el coste computacional, por lo que la base del método consiste en construir un espacio activo truncado en el que se realiza dicho cálculo FCI. A dicho espacio activo se le suele nombrar como CAS(X,Y), donde X es el número de electrones a los que se les va a permitir excitarse e Y el número de orbitales *activos* desde y hacia los cuales los electrones se van a excitar. El resto de orbitales por encima en energía se consideran *virtuales* y no se emplean en absoluto. Los que están por debajo se denominan *inactivos*, son doblemente ocupados y sí se optimizan, sin embargo a algunos de estos orbitales, normalmente los más internos no se les permite la optimización y se les denomina *core*.

### 3.1.5 CASPT2

El método CASPT2 surge de aplicar la teoría de perturbaciones de segundo orden a un cálculo CAS previo. La teoría de perturbaciones establece que para mejorar las energías de un cálculo de referencia podemos decir que el hamiltoniano de nuestro sistema ( $\hat{H}$ ) se compone de un hamiltoniano sin perturbar  $H_0$ , cuyas soluciones ya conocemos ( $\hat{H}_0 |\psi_i^0\rangle = E_i^0 |\Psi_i^0\rangle$ ), que se ve sometido a una pequeña perturbación externa  $V$ :

$$\begin{aligned}\hat{H} |\Psi_i\rangle &= E_i |\Psi_i\rangle \\ \hat{H} &= \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}\end{aligned}\tag{3.22}$$

Si la perturbación es pequeña, es lógico pensar que  $|\Psi_i\rangle \approx |\Psi_i^0\rangle$ , siendo  $\lambda$  un parámetro matemático, podemos expandir la expresión para nuestra función de onda y para la energía en una serie de Taylor:

$$\begin{aligned}|\Psi_i\rangle &= |\Psi_i^0\rangle + \lambda^1 |\Psi_i^1\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^2\rangle + \lambda^3 |\Psi_i^3\rangle + \dots + \lambda^k |\Psi_i^k\rangle \\ E_i &= E_i^0 + \lambda^1 E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \lambda^3 E_i^3 + \dots + \lambda^k E_i^k\end{aligned}\tag{3.23}$$

donde  $k$  representa el orden de perturbación hasta el cual se aplica. (En nuestro caso  $k = 2$ ). Ya que  $\langle \Psi_i^0 | \Psi_i^0 \rangle = 1$  y que podemos considerar la condición de normalización  $\langle \Psi_i | \Psi_i^0 \rangle = 1$  siempre y cuando no sean ortonormales, podemos sustituir las ecuaciones 3.23 en 3.22 y agrupando por órdenes obtenemos:

$$\begin{aligned}k = 0, \quad \hat{H}^0 |\Psi_i^0\rangle &= E_i^0 |\Psi_i^0\rangle \\ k = 1, \quad \hat{H}^0 |\Psi_i^1\rangle + \hat{V} |\Psi_i^0\rangle &= E_i^0 |\Psi_i^1\rangle + E_i^1 |\Psi_i^0\rangle \\ k = 2, \quad \hat{H}^0 |\Psi_i^2\rangle + \hat{V} |\Psi_i^1\rangle &= E_i^0 |\Psi_i^2\rangle + E_i^1 |\Psi_i^1\rangle + E_i^2 |\Psi_i^0\rangle\end{aligned}\tag{3.24}$$

que al multiplicar cada una de las ecuaciones por  $\langle \Psi_i^0 |$  y aplicando los criterios de ortogonalidad nos lleva a:

$$\begin{aligned}E_i^0 &= \langle \Psi_i^0 | \hat{H}_0 | \Psi_i^0 \rangle \\ E_i^1 &= \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle \\ E_i^2 &= \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^1 \rangle\end{aligned}\tag{3.25}$$

lo que nos indica que para obtener la energía de orden  $k$  necesitamos conocer la función de onda  $k - 1$ . Si ahora resolvemos las ecuaciones 3.25 obtenemos nuestra corrección a la energía de segundo orden:

$$E_i = E_i^0 + E_i^1 + E_i^2$$

$$E_i = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}_0 | \Psi_i^0 \rangle + \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^0 \rangle + \langle \Psi_i^0 | \hat{V} | \Psi_i^1 \rangle \quad (3.26)$$

Esto aplicado sobre los estados de referencia CAS, que son autoestados de  $\hat{H}_0$  nos permiten obtener las energías corregidas para estos estados.

## 3.2 Dinámica cuántica nuclear

Los métodos de dinámica cuántica requieren resolver la TDSE para seguir la dinámica del paquete de ondas vibracional. Para ello, en primer lugar se deben evaluar los autovalores y autofunciones del hamiltoniano. Para ello en nuestro caso, vamos a utilizar un método basado en una malla llamado *Fourier Grid hamiltonian* (FGH) [37].

Posteriormente se utilizará el método del Split-Operator [38–40] para la propagación nuclear.

### 3.2.1 FGH

El FGH es un método en el que se evalúan los elementos de matriz del hamiltoniano en los puntos de una malla discreta en la representación de posiciones:

$$\langle R_i | \hat{H} | R_j \rangle = \langle R_i | \hat{T} | R_j \rangle + \langle R_i | \hat{V} | R_j \rangle \quad (3.27)$$

donde  $\hat{T}$  es el operador energía cinética y  $\hat{V}$  el operador energía potencial. El término que incluye  $\hat{V}$  es diagonal en la representación de coordenadas, mientras que el término que incluye  $\hat{T}$  lo es en la representación de momentos:

$$\langle k_\beta | \hat{T} | k_\alpha \rangle = \frac{\hbar^2 k_\alpha^2}{2\mu} \delta_{\beta\alpha} \quad (3.28)$$

con una transformación entre ellos:

$$\langle k_\alpha | R_j \rangle = \frac{1}{2\pi} e^{-ik_\alpha R_j} \quad (3.29)$$

Si el espaciado de la malla en la representación de coordenadas es para  $R_j = j\Delta R$ , en el espacio de momentos tenemos que:  $k_\alpha = \alpha\Delta k = 2\pi\alpha/N\Delta R$



donde esta  $\alpha$  va desde  $(1 - N)/2$  hasta  $(N - 1)/2$  para una malla de  $N$  puntos.

La clave del método FGH es que para evaluarlos emplea transformadas de Fourier para cambiar a la representación en la cual cada término es diagonal. Por lo que evaluamos:

$$\begin{aligned} \left\langle R_l \left| \hat{H} \right| R_j \right\rangle &= \left\langle R_l \left| \sum_{\beta} k_{\beta} \right. \right\rangle \left\langle k_{\beta} \left| \hat{T} \right| k_{\alpha} \right\rangle \langle k_{\alpha} | R_j \rangle + V(R_j) \delta_{lj} = \\ &= \frac{1}{N\Delta R} \sum_{\alpha=(1-N)/2}^{(N-1)/2} e^{2\pi\alpha(l-j)/N} T_{\alpha} + V(R_j) \delta_{lj} \end{aligned} \quad (3.30)$$

siendo

$$T_{\alpha} = \frac{\hbar^2}{2\mu} (\alpha \Delta k)^2 = \frac{2}{\mu} \left( \frac{\hbar \pi \alpha}{N \Delta R} \right)^2 \quad (3.31)$$

### 3.2.2 Split-Operator

Una vez discretizado el sistema sobre la malla por el método FGH, la ecuación de Schödinger se puede resolver de forma integral sobre dicha malla:

$$\Psi(R, t + dt) = e^{[-iH(t)dt/\hbar]} \Psi(R, t) \quad (3.32)$$

donde el término exponencial se le denomina operador de evolución temporal o *propagador*. Este propagador ahora se puede evaluar a lo largo de pequeños incrementos de tiempo. El método Split-Operator implica que el propagador se factorize. Si la exponencial se factoriza una sola vez, una exponencial incluiría el término potencial y la otra el cinético, y ocurriendo que dichos operadores no conmutan no es una buena aproximación. Por eso, normalmente, la forma más usada para este propagador es la factorización de segundo orden, en la que el error introducido al expandir el propagador es relativamente bajo y la factorización no es excesivamente compleja:

$$e^{(-\frac{i\Delta t}{\hbar} H)} \approx e^{(-\frac{i\Delta t}{2\hbar} V)} e^{(-\frac{i\Delta t}{\hbar} T)} e^{(-\frac{i\Delta t}{2\hbar} V)} \quad (3.33)$$

En este caso el acoplamiento con un campo láser se incluiría en el potencial.

### Uso de transformadas de Fourier

### 3.3 Trayectorias semiclásicas

El término semiclásicos hace referencia a un grupo de distintos métodos de cálculo empleados para el estudio de la dinámica de sistemas moleculares que tienen en común la distinción que se hace en el tratamiento de las partes nuclear y electrónica del sistema. Estos métodos consideran que los núcleos atómicos se mueven clásicamente en un potencial creado por los electrones. Este potencial electrónico es calculado tratando a los electrones de forma cuántica. De esta forma, la dinámica nuclear se representa clásicamente y la dinámica electrónica cuánticamente.

Por un lado, los movimientos nucleares se describen siguiendo las ecuaciones de Newton del movimiento. Esto presenta una ventaja frente a los métodos basados en paquetes de ondas, ya que la dinámica clásica es local por lo que escalan mejor. Aunque esta escala depende de cada método así como de ciertas variables (tamaño de la malla, tamaño de paso, simplificaciones y aproximaciones...) se puede decir que de forma aproximada los métodos de dinámica cuántica nuclear, al tratar los efectos no locales, escalan de forma exponencial respecto de la dimensionalidad del sistema, mientras que los métodos semiclásicos lo hacen de forma lineal.

Esto suele representar un ahorro en tiempo de computación más que sustancial de los métodos semiclásicos respecto de los cuánticos en cuanto el sistema tiene tres o más grados de libertad. Sin embargo, los métodos semiclásicos, por su naturaleza local fallan al reproducir ciertos aspectos de la química cuántica que podrían ser fundamentales en el problema a estudiar. Los casos más conocidos son:

- La ausencia del efecto túnel.
- Ausencia de un correcto tratamiento de la energía vibracional del punto cero.
- Coherencia incorrecta entre estados electrónicos.

Para el cálculo del potencial electrónico, se utilizan métodos capaces de reflejar la naturaleza cuántica de los electrones y puede ir desde métodos semiempíricos [41] hasta cálculos *ab initio* multireferenciales, pasando por el uso de la teoría del funcional de la densidad en su versión dependiente del tiempo [42, 43]. Otra gran ventaja de esta metodología es la posibilidad de calcular los potenciales junto con sus acoplamientos, gradientes etc. individualmente a cada paso de tiempo, dinámica *al vuelo*, debido al carácter local de la aproximación. Por supuesto, también es posible ajustar previamente los potenciales en función de las coordenadas atómicas, con lo que el coste computacional se ve reducido drásticamente durante la simulación (no así

durante la construcción de dichos potenciales). Por último, estos métodos implican la simulación de un conjunto de trayectorias independientes que simulan la dinámica cuántica. El número de trayectorias empleadas varía desde unas pocas decenas hasta varios miles, dependiendo de la complejidad del sistema.

Los distintos tipos de métodos semiclásicos suelen diferenciarse en la forma en que interaccionan estas dos partes del sistema.

Así, en esta sección explicaremos en detalle tanto el método de saltos entre potenciales, empleado en esta tesis, como de los procedimientos generales asociados al uso de trayectorias semiclásicas.

### 3.3.1 Condiciones iniciales

Para poder representar lo más fielmente posible un paquete de ondas cuántico de manera semiclásica, se emplea un conjunto de trayectorias (posiciones y momentos de los distintos átomos) que describan la distribución cuántica a tiempo inicial.

En nuestro caso en particular lo logramos utilizando un “enjambre” de trayectorias independientes entre sí, en el que cada una de ellas evolucionará a partir de unas coordenadas y momentos iniciales. A estas posiciones y velocidades de partida se les denomina *condiciones iniciales*. En el presente trabajo, éstas han sido obtenidas utilizando una distribución de quasiprobabilidad de Wigner sobre cada modo normal vibracional que tenga la molécula a estudiar. Este tipo de distribución, al contrario que otras como por ejemplo la de Liouville [44], tiene en cuenta el principio de incertidumbre entre posición y momento.

La función de quasiprobabilidad de Wigner se puede utilizar para cualquier par de variables conjugadas, en nuestro caso concreto para posición y momento sería:

$$\begin{aligned} P(x, p) &= \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x+y)\psi(x-y)e^{2ipy/\hbar} dy \\ P(x, p) &= \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(p+q)\varphi(p-q)e^{-2ixq/\hbar} dq \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde  $\varphi$  es la transformada de Fourier de la función de onda  $\psi$ .

Con esto, de la geometría de equilibrio podemos construir un conjunto de condiciones iniciales si asumimos que el sistema cumple la aproximación armónica, es decir, en la que la probabilidad de cada modo normal puede ser evaluada por separado e independientemente de los demás. En nuestro caso, esta evaluación comienza con un desplazamiento aleatorio tanto para la posición ( $R_\alpha$ ) como para el momento ( $p_\alpha$ ) sobre el modo normal  $\alpha$  expresado

en coordenadas cartesianas ( $\gamma_\alpha(R)$ ). Estos desplazamientos están determinados por números aleatorios ( $Rnd_1$  y  $Rnd_2$  respectivamente) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} R_\alpha &= Rnd_1 dR_\alpha \Delta \\ p_\alpha &= Rnd_2 dp_\alpha \Delta \end{aligned} \quad (3.35)$$

siendo:  $dR_\alpha = \frac{1}{\sqrt{\mu_\alpha \nu_\alpha}}$  ;  $dp_\alpha = \frac{1}{dR_\alpha}$

donde  $\mu_\alpha$  es la masa reducida del modo,  $\nu_\alpha$  la frecuencia del modo normal y  $\Delta$  es un parámetro de tamaño de paso utilizado para el muestreo.

Para cada modo  $\alpha$  se evalúa la probabilidad  $P(R_\alpha, p_\alpha)$  de dichos desplazamientos según la ecuación 3.34 y posteriormente se determina si se acepta o no sirviéndonos de otro número aleatorio ( $Rnd_3$ ). Finalmente, cuando los desplazamientos de todos los modos normales son aceptados, se obtiene la posición y momento globales del sistema como:

si para todo  $\alpha$ :  $P(R_\alpha, p_\alpha) \geq Rnd_3$  entonces:

$$\begin{aligned} R &= R_{eq} + \sum_{\alpha} R_\alpha \gamma_\alpha(R) \\ v &= \sum_{\alpha} \frac{p_\alpha \gamma_\alpha(R)}{\mu_\alpha} \end{aligned} \quad (3.36)$$

### 3.3.2 Espectro semiclásico

Si bien nuestro método es capaz de representar correctamente la interacción radiación-materia produciendo la fotoexcitación del sistema en tiempo real, esto suele implicar el uso de un número de trayectorias muy elevado (puesto que no todas tienen por qué excitarse), cada una con un número de pasos considerable. El coste computacional de estas simulaciones se incrementaría de forma dramática para sistemas con un número moderado de átomos y estados que requieran realizar cálculos al vuelo.

Para acortar considerablemente este tiempo, si no estamos interesados en la evolución del sistema durante la interacción con el campo externo, podemos asumir que el campo simplemente va a excitar el sistema de acuerdo al espectro de absorción. De esta forma sólo simularemos la dinámica de aquellas trayectorias con una cierta probabilidad de ser excitadas por el láser. Ahora bien, el cálculo del espectro de absorción a nivel cuántico no es un

procedimiento fácil y aunque existen métodos diseñados para ello [45], es posible hacer aproximaciones semiclásicas para obtenerlo. En concreto, podemos asumir que nuestro estado final no está cuantizado. Esta aproximación es muy buena si nuestro estado excitado no está ligado o si su geometría de equilibrio dista de la geometría de equilibrio del estado fundamental, ya que en la zona Frank-Condon, el sistema vería simplemente un potencial disociativo saturado de niveles cuánticos. Además, dado que nuestras condiciones iniciales representan directamente el estado inicial siguiendo una distribución cuántica, el espectro se puede describir directamente calculando los estados excitados de cada trayectoria. El algoritmo empleado funciona como sigue:

1. En primer lugar, una vez calculadas las condiciones iniciales de partida (normalmente varios miles), para cada una de ellas se obtienen las energías de sus estados así como los momentos dipolares de transición entre ellos.
2. Se emplea la energía real del sistema en el estado fundamental para evaluar la anarmonicidad y se corrige la energía cinética del sistema para que la energía real coincida con la energía de la aproximación armónica.
3. Si se cumple lo anterior, se calcula una probabilidad de excitación en base a la fuerza del oscilador:

$$P_{i \rightarrow j} = \sum_{k=1}^3 \frac{2}{3} \mu_{ij}^2 (E_j - E_i) \quad (3.37)$$

4. Obteniendo las probabilidades para todas las condiciones iniciales.
5. Cada una de estas probabilidades se describe mediante una función gaussiana centrada en  $E_j - E_i$  y mediante suma de todas las trayectorias se compone el espectro final en cada una de las direcciones del dipolo  $\mu_{ij}$ .

Utilizando el espectro construido de esta forma, se puede simular la excitación por un campo láser simplemente eligiendo las trayectorias de forma estadística en una ventana de energías determinada por la frecuencia del láser.

### 3.3.3 Propagación nuclear, el algoritmo Velocity-Verlet

De acuerdo con el significado de trayectoria semiclásica, el tratamiento que se hace de la parte nuclear se realiza en base a las ecuaciones del movimiento descritas por las leyes de Newton [46]. Para nuestro sistema, en el que los núcleos siguen los potenciales creados por los electrones, la fuerza que actúa sobre dichos núcleos a cada instante de tiempo, tal y como se refiere la segunda ley de Newton:

$$F(t) = -\nabla_{\vec{R}}V(t) \quad (3.38)$$

donde  $\nabla_{\vec{R}}V(t)$  es el gradiente del potencial. Es entonces cuando conociendo las masas nucleares  $M$ , y tanto posiciones como velocidades iniciales  $R(t=0)$  y  $v(t=0)$  debemos seguir la trayectoria de estos núcleos. Para lograrlo vamos a recurrir al algoritmo Velocity-Verlet [47], que es una evolución del algoritmo de integración de Verlet [48][49] que en realidad ha sido descubierto y utilizado a lo largo de la historia de la ciencia por varios autores, como Delambre en 1782 e incluso el propio Newton en su *Philosophiæ naturalis principia mathematica* en 1687. Para un sistema moviéndose desde un tiempo  $t$  hasta un tiempo  $t + \Delta t$ , es posible calcular la evolución de las coordenadas y velocidades del sistema:

1. Evaluar la aceleración a tiempo inicial:

$$a(t) = -\frac{\nabla_{\vec{R}}V(t)}{M} \quad (3.39)$$

2. Calcular la velocidad a la mitad del tamaño de paso  $v(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ :

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) = v(t) + a(t)\frac{1}{2}\Delta t \quad (3.40)$$

3. Calcular la posición a tiempo final  $t + \Delta t$ :

$$R(t + \Delta t) = R(t) + v(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (3.41)$$

4. Calcular la nueva aceleración en la nueva posición final  $R(t + \Delta t)$ :

$$a(t + \Delta t) = -\frac{\nabla_{\vec{R}}V(t + \Delta t)}{M} \quad (3.42)$$

5. Obtener la velocidad al final del paso:

$$v(t + \Delta t) = v(t + \frac{1}{2}\Delta t) + a(t + \Delta t)\frac{1}{2}\Delta t \quad (3.43)$$

El error acumulado del método es de orden  $O(\Delta t^2)$ , esto ha hecho que sea el algoritmo más usado y de los que mejores resultados obtiene en dinámica molecular.

### 3.3.4 Propagación electrónica, el método de Runge-Kutta

Dentro de la aproximación semiclásica es necesario calcular la evolución del paquete de onda electrónico asociado a cada trayectoria para poder describir la interacción entre los movimientos electrónico y nuclear.

En primer lugar, la función de onda electrónica se desarrolla en una base de estados electrónicos para cada instante de tiempo de la trayectoria:

$$\phi(r, t; R) = \sum_i c_i(t) \phi_i(r, t; R) \quad (3.44)$$

donde  $c_i(t)$  representa la variación temporal de la amplitud de el estado electrónico  $\phi_i(r, t; R)$  para la configuración nuclear  $R$ .

La evolución temporal de esta función de onda vendrá dada por la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(r, t; R) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{eff}(r, R, t) \phi(r, t; R) \quad (3.45)$$

donde  $\hat{H}_{eff}(r, R, t) \phi(r, t; R)$  es el hamiltoniano del sistema excluyendo la parte cinética de los núcleos (que es tratada clásicamente). Multiplicando por la derecha por  $\phi_j^*(r, t; R)$ , integrando sobre las coordenadas electrónicas y asumiendo que  $\phi_i(r, t; R)$  son funciones de base ortonormales se llega al sistema de ecuaciones lineales definido por:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_j(t) = \sum_i \left[ -\frac{i}{\hbar} H_{ji}(t; R) - K_{ji}(t; R) \right] c_i(t) = \sum_i [T_{ji}(t)] c_i(t) \quad (3.46)$$

donde  $T_{ji}(t) = -\frac{i}{\hbar} H_{ji}(t; R) - K_{ji}(t; R)$  se emplea para describir el sistema de ecuaciones de forma matricial, incluyendo la dependencia nuclear  $R$  en la parte temporal y los elementos de matriz  $H_{ji}(t; R)$  y  $K_{ji}(t; R)$  describen los efectos potenciales y no-adiabáticos, expresados como:

$$H_{ji} = \int_{\vec{r}} \phi_j^*(r, t; R) \hat{H}_{eff}(r, R, t) \phi_i(r, t; R) dr \quad (3.47)$$

$$K_{ji} = \int_{\vec{r}} \phi_j^*(r, t; R) \frac{\partial}{\partial t} (r, R, t) \phi_i(r, t; R) dr \quad (3.48)$$

Siendo la propagación a lo largo del tiempo de los coeficientes de la ecuación 3.46 de la función de onda un problema de valor inicial, utilizamos para su evolución el algoritmo de Runge-Kutta de 4º orden. Este algoritmo proporciona una solución aproximada para un sistema de ecuaciones diferenciales [50] como este y ha sido tan ampliamente utilizado en problemas de este tipo que se le puede conocer simplemente como *método de Runge-Kutta* o bien *RK4*. Consiste en que partiendo del problema del valor inicial:

$$\frac{\partial \mathbf{C}(t)}{\partial t} = \mathbf{T}(t)\mathbf{C}(t) \quad (3.49)$$

el algoritmo aproxima la evolución de esta variable  $\mathbf{C}$  para un incremento de paso  $\Delta t$ :

$$\mathbf{C}(t + \Delta t) = \mathbf{C}(t) + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (3.50)$$

$$(3.51)$$

donde:

$$\begin{aligned} k_1 &= \Delta t \mathbf{T}(t) \mathbf{C}(t) \\ k_2 &= \Delta t \mathbf{T} \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \left( \mathbf{C}(t) + \frac{k_1}{2} \right) \\ k_3 &= \Delta t \mathbf{T} \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \left( \mathbf{C}(t) + \frac{k_2}{2} \right) \\ k_4 &= \Delta t \mathbf{T}(t + \Delta t) (\mathbf{C}(t) + k_3) \end{aligned} \quad (3.52)$$

Con esto, el método consigue mantener el error acumulado total en el cuarto orden ( $O(\Delta t^4)$ ), lo que lo hace un método bastante exacto y utilizado en cálculo computacional para resolver numéricamente sistemas de ecuaciones diferenciales. Uno de los problemas de este algoritmo es que requiere la evaluación de la matriz  $\mathbf{T}$  a tiempos intermedios, veremos que esto puede subsanarse mediante técnicas numéricas de interpolación que veremos en la siguiente subsección.

#### 3.3.4.1 Interpolación temporal

En general, en el uso de trayectorias clásicas una de las ventajas es que el tamaño de paso de la dinámica es el del movimiento nuclear, entre 0.1 y 0.5 fs dependiendo de la presencia o no de átomos ligeros. Sin embargo al usar las técnicas de saltos entre potenciales [12] o Ehrenfest [11], es necesario seguir la dinámica electrónica del paquete de ondas asociado tal como se ha



explicado en la sección 3.3.4. Esto implica el uso de tiempos alrededor de 50 veces más pequeños, lo que hace impracticable el método si los potenciales se calculan al vuelo. Una posible solución, dado que la función de onda electrónica no debería variar dramáticamente en el tamaño de paso nuclear, es emplear métodos de interpolación para obtener resultados intermedios. Esto se consigue mediante el uso de *splines* ( $S$ ) [51].

Un spline es una función compuesta por  $n$  polinomios  $P$  (en nuestro caso al ser cúbicas serían de grado 3) que es continua en todo un intervalo de puntos  $n + 1$  correspondientes a una función desconocida  $(x, f(x))$  y se utiliza para interpolar los valores desconocidos en este intervalo. En general, un spline cúbico tiene esta forma:

$$P_n = a_n x^3 + b_n x^2 + c_n x + d_n \quad (3.53)$$

Por lo que por cada polinomio tendrá 4 variables ( $a, b, c$  y  $d$ ). Al tratarse de una función sobre la que vamos a interpolar datos debe cumplir ciertos requisitos:

- Que el spline de ajuste en cualquiera de los puntos que esté ajustando valga  $f(x)$ :  $S(x_n) = f(x_n)$
- Que la función sea continua y continuamente diferenciable en cada punto:  $P'_{n-1}(x_n) = P'_n(x_n)$
- Que la función sea continua y continuamente diferenciable por segunda vez en cada punto:  $P''_{n-1}(x_n) = P''_n(x_n)$
- Además, por ser un spline natural, la segunda derivada de los splines se hace 0 en el primer y último punto de cada spline:  $S''(x_0) = S''(x_n) = 0$

De esta forma cada término del hamiltoniano de la ecuación 3.46 se obtiene en la escala de los movimientos electrónicos utilizando una interpolación cúbica. Es decir que por cada propagación nuclear usando el método Velocity Verlet (sección 3.3.3) se realizan una serie de subpasos electrónicos para seguir correctamente la dinámica electrónica.

### 3.3.4.2 Decoherencia semiclásica

En un sistema que posea estados electrónicos que se acoplan entre sí en cierta región (por ejemplo a través del acoplamiento no adiabático, de un campo electromagnético etc.), desde un punto de vista puramente cuántico, el paquete de ondas al llegar a esa región se divide en varias partes y cada una se propaga en su estado correspondiente siguiendo sus gradientes. De esta forma

los nuevos paquetes de ondas se irían separando a lo largo de las distintas dimensiones del espacio de fases del sistema hasta poder considerarse dos paquetes independientes que dejarían de interactuar entre sí. Esto no puede ser simulado utilizando métodos semiclásicos, ya que el paquete de onda electrónico es forzado a moverse siguiendo una dinámica clásica definida por un sólo potencial, bien promedio como en Ehrenfest [11] o adiabático [12]. En este caso, la población electrónica no se desperdigaría a lo largo de las dimensiones de los otros estados si no que se localiza en la misma geometría en la que se encuentra la trayectoria y la acompañaría durante el resto de la simulación. Dependiendo de la magnitud de este “exceso” de población que continúa virtualmente en esos otros estados se podrían ver afectados de una forma no deseada los algoritmos de *Surface Hopping*.

La descripción de la dinámica de moléculas de tamaño mediano y grande implica el uso de un número considerable de grados de libertad. Esto haría que cuánticamente el paquete de ondas se desperdigase rápidamente en todas estas dimensiones, siendo por tanto aún más necesaria la eliminación de esta coherencia que en otros sistemas más sencillos que pueden mostrar un comportamiento “más cuántico” en este sentido.

De acuerdo con esto, elegimos un método propuesto por G. Granucci y M. Persico [52] que a su vez es una evolución del algoritmo previamente utilizado por Truhlar y colaboradores [53]. Consiste en reducir la población electrónica de todos los estados en los que no se encuentra el sistema ( $K \neq L$ ) en un factor  $e^{-\frac{\Delta t}{\tau_{KL}}}$ , donde:

$$\tau_{KL} = \frac{\hbar}{|E_K - E_L|} \left( 1 + \frac{C}{T} \right) \quad (3.54)$$

siendo  $T$  la energía cinética nuclear y  $C$  un parámetro, cuyos valores para los cuales los resultados fueron más satisfactorios se encuentran entre 0.05 y 0.2 hartrees.

### 3.3.5 Surface Hopping

Si estamos tratando con un sistema que contenga más de un potencial, como por ejemplo aquellos que implican el uso de estados excitados, el concepto de una trayectoria localizada única y exclusivamente en uno de esos potenciales parece a priori que no va a poder representar bien la superposición de autofunciones del sistema que representa un paquete de ondas, siendo posible en este caso la población y descripción de distintos estados de forma simultánea.

Sin embargo, se pueden implementar soluciones para abordar este problema. Una de ellas es el método del campo promedio o de Ehrenfest [11, 54]

que consiste en hacer evolucionar al sistema por un solo potencial virtual que es calculado como combinación lineal de los potenciales adiabáticos reales del mismo. Este promedio se establece de manera proporcional a las poblaciones de los potenciales reales. Este método, si bien ha tenido cierto éxito en algunas aplicaciones, como la transferencia de energía en superficies metálicas [55], presenta algunas carencias. Por ejemplo, una trayectoria que comenzase en un potencial real “puro”, tras pasar una región de acoplamiento quedará en un potencial promedio, y si posteriormente las diferencias en energía entre los estados reales son altas, el potencial promedio no va a ser capaz de representar los posibles canales de salida. Además, este potencial promedio en ciertas ocasiones puede llegar a sobrepasar la energía disponible del sistema al incluir potenciales muy superiores en energía que de forma real serían inaccesibles energéticamente.

Por otro lado, existe otra opción denominada salto entre potenciales (*Surface Hopping*) que fue desarrollada por Tully y Preston [56]. Este método consiste en que cada trayectoria se sitúa en cada paso de la simulación en un solo potencial electrónico, pero una vez el acoplamiento crecía en ciertas regiones se podían inducir cambios entre los distintos potenciales al producirse variaciones en las ocupaciones de estos según la ecuación 3.46. En un principio las zonas donde se podían dar estos saltos estaban establecidas previamente. Sin embargo, más adelante, Tully evolucionó este método [12] para permitir que los saltos se produjesen en cualquier momento de la simulación. Para esto desarrolló un algoritmo denominado *Fewest Switches* (TFS) por el hecho de minimizar los saltos en cada trayectoria mientras que mantenía de forma correcta el conjunto de las poblaciones durante la misma.

En primer lugar llamamos  $P_j(t, \Delta t)$  a la probabilidad de salir del estado  $j$  durante todo el intervalo  $t \rightarrow t + \Delta t$ :

$$P_j(t, \Delta t) = -\frac{\dot{\rho}_{jj}\Delta t}{\rho_{jj}} \quad (3.55)$$

donde  $\rho_{ij} = c_i^* c_j$  y  $\dot{\rho}_{ij}$  es su derivada con respecto al tiempo, podemos aproximar esta derivada usando diferencias finitas como:

$$\dot{\rho}_{jj} \approx \frac{\rho_{jj}(t + \Delta t) - \rho_{jj}(t)}{\Delta t} \quad (3.56)$$

por otro lado:

$$\dot{\rho}_{jj} = \frac{\partial}{\partial t}(c_j^* c_j) = \dot{c}_j^* c_j + c_j^* \dot{c}_j = (\dot{c}_j^* c_j)^* + c_j^* \dot{c}_j = 2\Re(c_j^* \dot{c}_j) \quad (3.57)$$

donde  $\dot{c}_j$  representa la derivada temporal del coeficiente del estado  $j$ . Esta derivada se puede escribir con los terminos del hamiltoniano y acoplamiento

no-adiabáticos de la ecuación 3.46, de forma que la probabilidad de salir de estado  $j$  vendría dada por:

$$P_j(t, \Delta t) = \frac{2 \left\{ c_j^* \frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{ji} + \mathbf{K}_{ji} c_i \right\}}{c_j^* c_j} \Delta t \quad (3.58)$$

Esta sería la probabilidad total de salir del estado  $j$  a cualquier otro estado, pero si queremos averiguar la probabilidad de un salto en concreto, teniendo en cuenta que la probabilidad total es la suma para todos los estados, podemos decir que para un salto en particular la probabilidad es:

$$P_{ji}(t, \Delta t) = \frac{2 \left\{ c_j^* \frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{ji} + \mathbf{K}_{ji} c_i \right\}}{c_j^* c_j} \Delta t \quad (3.59)$$

Esta es la probabilidad de salto utilizada por el algoritmo Fewest Switches de Tully. Una de las demostraciones que hizo Tully en su trabajo [12], es que esta probabilidad de salto no es invariante con respecto a una transformación unitaria del hamiltoniano, esto es no se obtiene el mismo resultado si se emplean potenciales adiabáticos que diabáticos, observándose que el empleo de potenciales adiabáticos da un resultado mucho mejor que el diabático. En ese caso, es conveniente que las funciones de base  $\phi_i$  de la ecuación 3.44 sean bases del  $\hat{H}_{eff}$ , lo que implica en ausencia de láseres y acoplamiento espín-órbita que éstas son directamente funciones propias del hamiltoniano electrónico. En este caso  $\mathbf{H}_{ji}$  es diagonal con valores  $V_i$  y  $K_{ji}$  está relacionado con los acoplamientos no adiabáticos entre los estados  $j$  e  $i$ .

En esta tesis se ha empleado además otra definición ligeramente distinta propuesta por Petersen y Mitrić [57] para definir la probabilidad de salto que no se basa en la variación de la función de onda en el tiempo si no exclusivamente en los elementos de la matriz densidad:

$$P_{ji}(t, \Delta t) = \Theta(-\dot{\rho}_{jj}) \Theta(\dot{\rho}_{ii}) \frac{-\dot{\rho}_{jj}}{\rho_{jj}} \frac{\dot{\rho}_{ii}}{\Theta(\dot{\rho}_{kk}) \dot{\rho}_{kk}} \Delta t \quad (3.60)$$

$k$

siendo  $\Theta$  una función binaria cuyo valor es 1 si el argumento sobre el que se aplica es positivo y 0 si no lo es. De esta forma, sólo se permite saltar desde un estado que esté perdiendo población a otro que la esté ganando en un determinado paso. Esta función tiene la ventaja de que no es necesario calcular los acoplamientos no-adiabáticos en la probabilidad de salto (sí en la propagación de la función de onda), con lo que disminuye la dificultad del método. Además, usando este método es posible propagar la función de onda

en potenciales diabáticos, ya que la resolución de la ecuación de Schrödinger es invariante con respecto a rotaciones unitarias, y pasarla a adiabático para evaluar la probabilidad de salto.

### 3.3.6 SHARC

Normalmente la metodología de salto entre potenciales ha sido utilizada para reproducir la dinámica de sistemas entre estados electrónicos, donde el acoplamiento no adiabático juega un papel fundamental en las proximidades de las intersecciones cónicas o cruces que se producen. En ese caso, la dinámica adiabática puede ser calculada directamente usando métodos *ab initio*, ya que estos obtienen las funciones propias de un hamiltoniano electrónico no relativista. Sin embargo, a lo largo de esta tesis se ha adaptado esta metodología para simular la dinámica cuando el acoplamiento espín-órbita y/o con un campo eléctrico externo está también presente.

Un método basado en Surface Hopping que permite introducir el acoplamiento espín-órbita o bien la interacción con un campo láser en la simulación es el denominado método *FISH* propuesto por Mitrić y colaboradores [22]. Este método consiste en incluir dichos acoplamientos como términos en la parte de fuera de la diagonal de  $\mathbf{H}$ , mientras que las funciones de base siguen siendo autofunciones del hamiltoniano electrónico no relativista. Por otro lado, el acoplamiento no adiabático sigue siendo introducido en la matriz  $\mathbf{K}$ .

El problema de hacer esto es que si bien es factible su uso para campos láser no muy intensos, donde el láser puede considerarse perturbativo para el potencial al no distorsionarlo, no es el más apropiado en el caso de campos láser intensos donde el láser además de aumentar la transferencia de población puede generar efectos como el *efecto Stark*, que no pueden ser descritos correctamente al evaluarse los gradientes en los potenciales “desnudos” que no incluyen ninguna interacción con el láser.

Sin embargo, el método *SHARC* [27] utilizado en esta tesis pretende incorporar este tipo de acoplamientos y seguir la dinámica del sistema en una base “adiabática” en lugar de hacerlo en la base de los potenciales Born-Oppenheimer. Este método se basa en trasladar dichos acoplamientos a la matriz  $\mathbf{K}$ . Partiendo del hamiltoniano efectivo de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo de la ecuación 3.46, que puede incluir acoplamientos en los elementos no diagonales del hamiltoniano:

$$\hat{H}_{eff}(r, t; R)\Phi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\partial\Phi(\mathbf{r}, t)/\partial t \quad (3.61)$$

Para resolver esta ecuación, podemos utilizar como base los autovalores de una sola parte del hamiltoniano  $\phi_i$ , por ejemplo de la parte no relativista

excluyendo la interacción con el láser, de forma que:

$$\hat{H}_{el}(r; R)\phi_i(r, t; R) = V_i(t; R)\phi_i(r, t; R) \quad (3.62)$$

y la función de onda vendría dada por:

$$\phi(r, t; R) = \sum_i c_i(t)\phi_i(r, t; R) \quad (3.63)$$

donde  $c_i(t)$  son los coeficientes de las funciones de base y su variación en el tiempo viene dada por la Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, llevando a:

$$\frac{\partial c_j(t)}{\partial t} = - \sum_i \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_{ji} + \mathbf{K}_{ji} \right) c_i(t) \quad (3.64)$$

igual que se presento en la sección 3.3.4.

Dado que en esta ecuación el hamiltoniano real no es diagonal, se introduce una rotación unitaria para obtener los términos adiabáticos a cada instante de tiempo:

$$\phi_j^a[r, t; R(t)] = \sum_i U_{ji}[t; R(t)]\phi_i[r; R(t)] \quad (3.65)$$

donde  $U_{ji}[t; R(t)]$  es la matriz que diagonaliza a nuestro hamiltoniano en cada paso. Ahora que nuestras funciones de onda son adiabáticas tenemos que  $\mathbf{H}_{ji}^a = V_i^a \delta_{ji}$ .

Por otro lado, nuestra matriz  $\mathbf{K}$ , que representa la variación de las funciones de base en el tiempo, ahora es rotada de la misma manera:

$$\mathbf{K}_{ji}^a = \mathbf{K}_{ji}^\phi + \mathbf{K}_{ji}^U \quad (3.66)$$

Donde  $\mathbf{K}^\phi$  es la “rotación” de la matriz  $\mathbf{K}$  original con la matriz  $\mathbf{U}$ :

$$\mathbf{K}_{ji}^\phi = \sum_{kl} \mathbf{U}_{jk}^* \mathbf{K}_{kl} \mathbf{U}_{li} \quad (3.67)$$

y  $\mathbf{K}_{ji}^U$  es la variación de la matriz de rotación  $\mathbf{U}$  a lo largo del tiempo:

$$\mathbf{K}_{ji}^U = \sum_{kl} \mathbf{U}_{jk}^* \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U}_{li} \quad (3.68)$$

Es esta  $\mathbf{K}^a$  junto con  $\mathbf{H}^a$  y los coeficientes en la representación adiabática los que se van a utilizar para aplicar el algoritmo Fewest Switches.

Por supuesto, la propagación nuclear también es adaptada a la nueva matriz de hamiltoniano. En general, siguiendo la teoría de Hellmann-Feynman [58] se puede demostrar que el gradiente de la energía de un potencial adiabático se define como:

$$\nabla_{\vec{R}} V_i^a = \int_{\vec{r}} \phi_i^{a*}(r, t; R) \nabla_{\vec{R}} \hat{H}_{eff} \phi_i^a(r, t; R) dr \quad (3.69)$$

En cálculos al vuelo es necesario hacer una serie de modificaciones para adaptar esta ecuación a los términos electrónicos que tenemos. Así pues en el caso más complicado nuestro hamiltoniano se dividiría en tres partes:

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{SO} - \mu\varepsilon \quad (3.70)$$

donde el primer término representa el hamiltoniano no relativista, el segundo incluye los acoplamientos espín-órbita y el último el acoplamiento con un campo láser. Estos dos últimos términos normalmente no se incluyen en los métodos ab initio estándar, por lo que su gradiente no es posible calcularlo analíticamente. De todas formas, es de esperar que su variación con las coordenadas nucleares sea suave, por lo que puede despreciarse. Esta aproximación es especialmente buena en el caso del acoplamiento espín-órbita ya que depende de los electrones más internos de los átomos más pesados que no van a cambiar sustancialmente con la configuración nuclear. Así pues podemos aproximar nuestro gradiente como:

$$\nabla_{\vec{R}} \hat{H}_{eff} \approx \nabla_{\vec{R}} \hat{H}_{el} \quad (3.71)$$

Por otro lado desarrollando la función de onda adiabática en sus componentes tenemos que el gradiente de nuestro potencial adiabático es:

$$\nabla_{\vec{R}} V_i^a \approx \sum_{jk} \mathbf{U}_{ji}^* \mathbf{U}_{ik} \int_{\vec{r}} \phi_j^* \nabla_{\vec{R}} \hat{H}_{el} \phi_k dr \quad (3.72)$$

donde  $\int_{\vec{r}} \phi_j^* \nabla_{\vec{R}} \hat{H}_{el} \phi_k dr$  es la derivada del potencial Born-Oppenheimer  $j$  cuando  $j = k$  y está relacionado con el acoplamiento no-adiabático cuando son diferentes. De hecho el acoplamiento no adiabático es este termino multiplicado por la diferencia de energía entre los estados  $j$  y  $k$ . En la mayoría de las situaciones, este último término puede despreciarse ya que cuando el acoplamiento no-adiabático es más relevante es cuando los potenciales se vuelven degenerados y en ese caso la diferencia de energía va a anularlo.

Por último en la figura 3.1 se puede ver un esquema simplificado de la ejecución del programa.

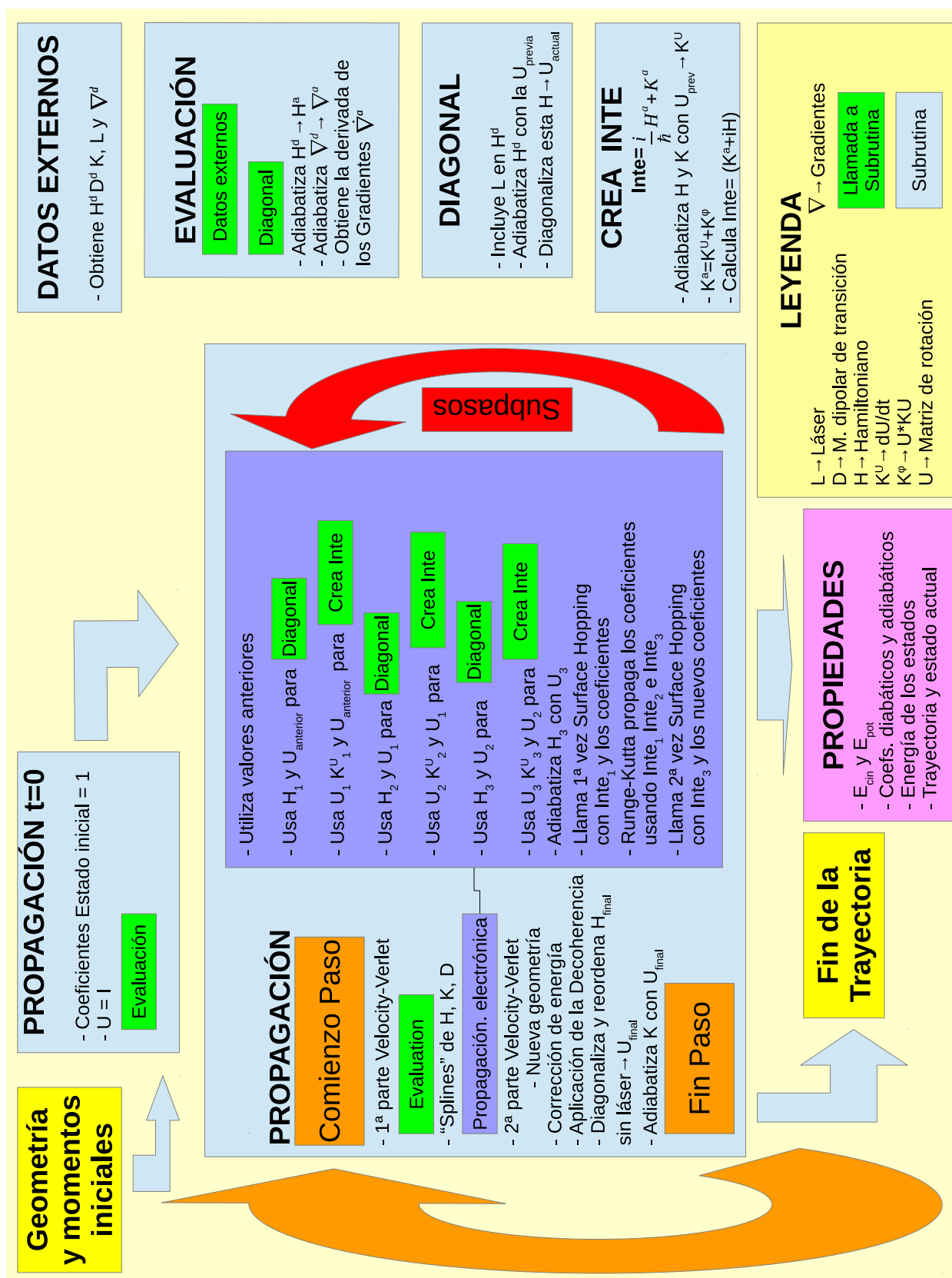


Figura 3.1: Esquema del programa con el método SHARC





# Capítulo 4

## Resultados

Los resultados obtenidos para las distintas moléculas y situaciones estudiadas durante esta tesis serán presentados en este capítulo. Tanto el método SHARC como los programas asociados para llevar a cabo las simulaciones han ido evolucionando a lo largo del tiempo. Además, se han ido implementando y probando las diferentes características sobre distintas moléculas y/o modelos de creciente complejidad, y en este mismo orden vamos a pasar a presentarlos. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos así como su comparación con los de estudios previos de otros autores o experimentos.

### 4.1 Dinámica dirigida por pulsos láser intensos: el mecanismo APLIP en $\text{Na}_2$

Hasta recientemente, no se desarrollaron métodos de dinámica semiclásica que permitiesen un tratamiento explícito (no perturbativo) de la interacción entre la radiación y la materia. Como indicamos en el capítulo tercero, los artículos de Thachuk y colaboradores [59, 60] y de Mitric y otros [22], fueron los primeros en permitir un tratamiento de la dinámica dirigida por láseres dentro de un marco de trayectorias, donde los saltos entre estados electrónicos se calculan a través de algoritmos tipo “surface-hopping” (TSH). En esta sección mostramos el primer resultado de aplicar un método semiclásico adecuado para el tratamiento de procesos con campos intensos.

Como indicamos en la sección 2.4.2, en presencia de campos intensos la representación adiabática permite introducir en la diagonal del hamiltoniano (en los potenciales LIPs) los efectos de los acoplamientos. Ello permite no sólo evitar calcular saltos constantes, sino tratar de forma conveniente los gradientes del potencial, que incorporan los efectos del momento dipolar. Al reducir el número de tránsitos se requiere una estadística de trayectorias

mucho menor para caracterizar bien la dinámica del sistema. Pero todavía resulta más determinante el hecho de que, al evaluarse las trayectorias punto a punto en el espacio fásico (no hay paquete de ondas), en un método TSH no hay otra forma de incorporar la dependencia espacial del dipolo más que en la función electrónica de referencia, esto es, en la elección de la representación adiabática. Por ello, la elección del método SHARC es determinante a la hora de obtener resultados cualitativamente comparables a los calculados mediante métodos cuánticos.

Para mostrar de forma evidente la importancia del uso de SHARC en dinámicas dirigidas por láser, en esta sección elegimos simular un proceso de transferencia selectiva de población del estado fundamental a un estado vibrónico excitado mediante un método que usa pulsos muy intensos, llamado el método APLIP, cuyo funcionamiento explicamos a continuación. Para posibilitar la comparación con los resultados cuánticos, elegimos aplicar APLIP a una molécula sencilla, diatómica, y para evitar la competencia o interferencia de otro tipo de procesos fotoquímicos que generen tránsitos entre potenciales, elegimos estados suficientemente separados energéticamente como para poder despreciar el efecto de la conversión interna o el cruce intersistema.

#### 4.1.1 Esquema de pulsos láser APLIP

APLIP (del inglés, (*Adiabatic Passage by Light Induced Potentials*)) es un nuevo mecanismo que permite la transferencia selectiva de población desde el estado inicial a un estado final excitado de igual número cuántico vibracional en un estado electrónico accesible mediante absorción de dos fotones. Fue propuesto inicialmente por Garraway y Suominen [61] y generalizado por Solá y colaboradores [62, 63]. El método requiere usar dos pulsos láser con un pequeño retardo entre ellos (que permite su solapamiento durante parte de la interacción), desintonizados de cualquier estado electrónico intermedio, de forma que la suma de la frecuencia de los dos láseres permita una transición en resonancia con el estado final. Además, el método exige usar pulsos láser muy intensos. A cambio, garantiza rendimientos cuánticos próximos al 100 %, altamente selectivos, y muy tolerantes a variaciones significativas de los parámetros externos. El rendimiento apenas se ve afectado por ligeras variaciones en la elección de las frecuencias centrales de los láseres, ni variaciones grandes en la duración e intensidad de los pulsos, una vez alcanzado el llamado *régimen adiabático*.

Para entender el mecanismo físico bajo el que opera APLIP, nos centraremos en su planteamiento original. Supongamos que queremos excitar la función de ondas desde el estado inicial en el potencial fundamental  $V_1$ , a

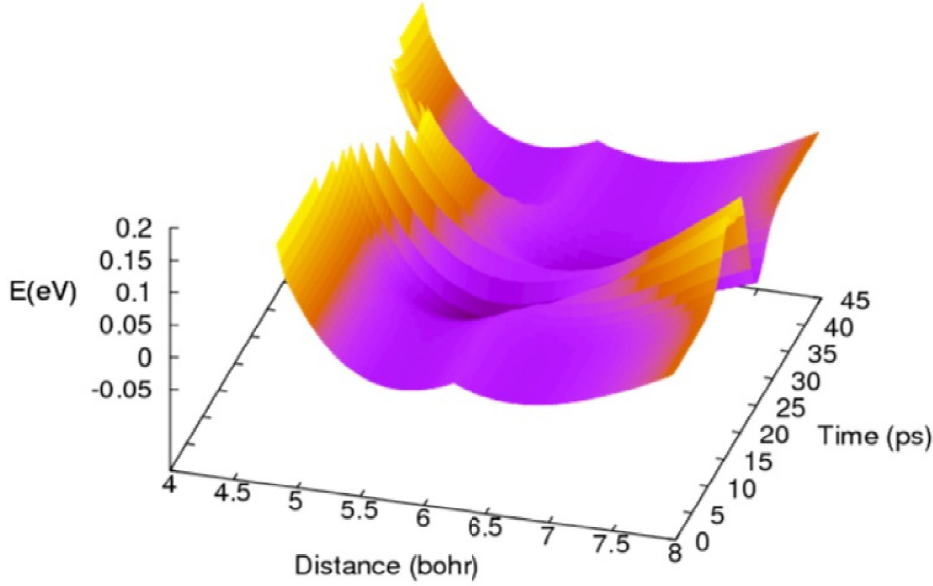


Figura 4.1: Evolución de un LIP a lo largo del tiempo causada por dos pulsos láser fuertes. Obsérvese cómo los mínimos de ambos pozos se mueven a lo largo del tiempo en un rango de distancias considerable.

un estado electrónico  $V_3$  accesible por absorción de dos fotones. Para facilitar la transición habrá un estado intermedio  $V_2$ , que permita el tránsito de población tanto hacia  $V_1$  (a través del pulso que denominamos  $\mathcal{E}_1$ ) como hacia  $V_3$  (a través del pulso  $\mathcal{E}_2$ ). De acuerdo a Garraway y Suominen [61], necesitamos usar una secuencia de pulsos en orden inverso (esto es,  $\mathcal{E}_2(t)$  debe preceder en el tiempo a  $\mathcal{E}_1(t)$ ), y elegir la frecuencia  $\omega_1$  hacia el azul del tránsito electrónico con  $V_3$ .

¿Por qué? El uso de la secuencia en orden inverso recuerda al método de excitación láser STIRAP (del inglés, Stimulated Raman Adiabatic Passage), que usa un estado oscuro (una resonancia cuántica) del hamiltoniano del sistema en presencia de la radiación, a través del cuál se realiza el tránsito de población. APLIP es una extensión de STIRAP con campos intensos aplicados a potenciales electrónicos, pero no es tan sensible a los efectos cuánticos. En realidad, opera a través de un mecanismo sencillo de explicar, una especie de balancín por efecto Stark. Al actuar primero  $\mathcal{E}_2(t)$  sobre la molécula, se genera un desplazamiento Stark entre los potenciales  $V_3$  y  $V_2$ . Como  $V_3 - \hbar\omega_2$  tiene energía mayor que  $V_2$ , la separación de niveles (en este caso, potenciales) hace que aumente la energía de  $V_3$  y disminuya la de  $V_2$ . Análogamente,  $\mathcal{E}_1(t)$ , que actúa entre  $V_1$  y  $V_2$  (dónde  $V_2$  tiene menos energía que  $V_1 + \hbar\omega_1$ )

provocará que aumente la energía de  $V_1$  y disminuya la de  $V_2$  por desplazamiento Stark. Con el paso del tiempo, al disminuir la amplitud de  $\mathcal{E}_2(t)$  y aparecer (e ir aumentando) la amplitud de  $\mathcal{E}_1(t)$ , la energía de  $V_3$  disminuirá frente a la energía de  $V_1$ . El cruce de energías permite en determinado momento la resonancia y posibilita el paso de la función de ondas desde  $V_1$  a  $V_3$ . Como la resonancia sólo ocurre en un determinado momento mientras ambos pulsos están encendidos, no hay posibilidad de recruce, y la población no puede volver desde  $V_3$  a  $V_1$ .

Supongamos, como es habitual, que la distancia de equilibrio en  $V_3$  es mayor que en el estado fundamental, de forma que el tránsito de población implica una relajación de la distancia de enlace, que en algunos casos puede ser muy considerable. Desde el punto de vista de los potenciales moleculares, la transición desde el estado  $v = 0$  de  $V_1$  al estado  $v = 0$  de  $V_3$  puede considerarse como muy poco probable, al violar el principio de Franck-Condon: prácticamente no hay solapamiento entre la función de ondas inicial y la final. Sin embargo, desde el punto de vista de la representación adiabática, el proceso APLIP puede verse como el paso de la función desplazándose en un único LIP, que inicialmente tiene una barrera interna que impide el paso de  $V_1$  a  $V_3$  (formada por la parte atractiva del potencial  $V_1$  y la parte repulsiva del potencial  $V_3$  entre las distancias de enlace de equilibrio de los estados  $V_1$  y  $V_3$ ), a tiempos intermedios no presenta barrera (facilitando el tránsito) y a tiempo final vuelve a presentar barrera (impidiendo el retorno). No hay por tanto violación del principio de Franck-Condon, pues el tránsito no es instantáneo, sino que debe durar lo suficiente como para permitir el movimiento del paquete de ondas en el LIP, lo que se evidencia como la excitación transitoria de estados vibracionales excitados en  $V_1$  previa al tránsito electrónico a  $V_3$ . APLIP requiere por tanto el uso de pulsos láser suficientemente largos, con duraciones de unos pocos picosegundos.

En la figura 4.1 mostramos un ejemplo de la variación temporal de un LIP que permite el paso adiabático del paquete de ondas de acuerdo al esquema APLIP. Conviene añadir que la secuencia original no es la única posible y se han propuesto diferentes estrategias tipo APLIP con secuencias en orden normal (con  $\mathcal{E}_1(t)$  precediendo a  $\mathcal{E}_2(t)$ ) y sintonizaciones hacia el rojo de la primera transición electrónica [62, 63]. Cada una implica distintas modulaciones del LIP para permitir el paso adiabático de la función de ondas.

Una de las peculiaridades de APLIP es que la transición electrónica conserva el número cuántico vibracional: su selectividad es poco sensible a pequeñas variaciones en la elección de la frecuencia de los láseres. Esta protección especial de la selectividad cuántica del estado final se debe a que si la transición es suficientemente lenta, el paquete de ondas se desplaza siempre en el mínimo del LIP y por tanto no genera nodos. Aunque un método se-

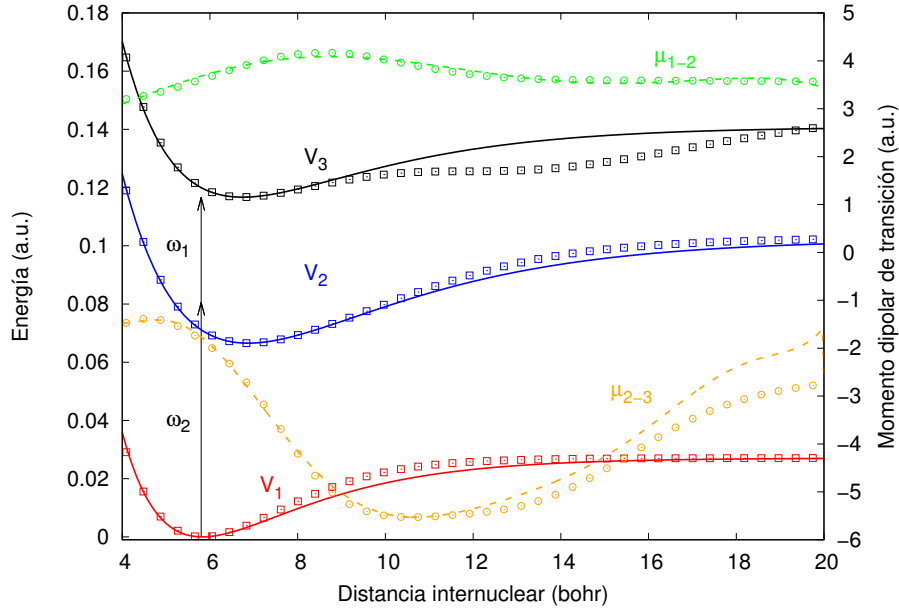


Figura 4.2: Valores ajustados para los potenciales incluidos en el sistema (líneas continuas) y los correspondientes momentos dipolares de transición entre ellos (líneas discontinuas). Los valores representados con puntos se corresponden a los datos *ab initio* obtenidos de [64]. Se incluyen además las dos frecuencias de los láseres aplicados al sistema.

miclásico no permite identificar los nodos de la función de ondas nuclear, la simulación correcta del proceso debe ser capaz de mostrar que la excitación electrónica no convierte mucha energía del tránsito en energía cinética nuclear, algo a priori no esperable si la transición vibrónica implica relajación del enlace. En los resultados que mostramos a continuación, usaremos tanto el cálculo del rendimiento del proceso como la energía cinética nuclear final como testigos de la calidad de la simulación del esquema APLIP mediante métodos semiclásicos.

#### 4.1.2 Descripción del modelo: excitación electrónica del $\text{Na}_2$

Para poner a prueba la capacidad de SHARC a la hora de simular un proceso de excitación con campos láser intensos (el esquema APLIP), elegimos un modelo simplificado del dímero de sodio. La elección de dicha molécula se asienta en varias ventajas. En primer lugar se conocen bien sus curvas de energía potencial, así como los momentos dipolares de transición. El  $\text{Na}_2$  es

una molécula prototipo, empleada tanto en experimentos como en estudios numéricos y teóricos. Eligiendo bien los estados electrónicos, podemos prescindir de tránsitos debidos a acoplamientos no adiabáticos o acoplamientos singlete-triplete, evitando la competencia de otros procesos que enmascaren la determinación correcta de los efectos de los acoplamientos radiativos. Finalmente (y debido a las razones anteriores) existen simulaciones cuánticas del esquema APLIP en dicha molécula.

Para todo el conjunto de simulaciones que vamos a realizar con esta molécula vamos a emplear tres de los estados electrónicos de la molécula: el estado fundamental,  $^1\Sigma_g(3s)$ , y dos estados electrónicos singletes excitados de distinta paridad,  $^1\Sigma_u(3p)$  y  $^1\Sigma_g(4s)$  ( $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  a partir de ahora), que se acoplarían entre sí por acción de dos láseres a través de sus correspondientes momentos dipolares de transición  $\mu_{12}$  y  $\mu_{23}$ . Estos estados, como vemos en la figura 4.2, están bien separados entre ellos para las distancias de enlace estudiadas, por lo que no deberían existir acoplamientos no-adiabáticos entre los estados. Es decir, para este modelo  $K = 0$ , por lo que las posibles transiciones entre estados van a deberse exclusivamente a la interacción con el campo láser. Por otro lado vamos a suponer que el eje de la molécula está alineado con el vector de polarización del campo, de forma que trabajaremos con un modelo de una sólo dimensión: la coordenada de enlace.

Los potenciales y momentos dipolares de transición fueron obtenidos de [64] y ajustamos en función de la distancia internuclear  $R$  a osciladores de Morse y a polinomios de quinto y sexto grado respectivamente, como puede verse en la tabla 4.1.

Para simular y estudiar la dinámica del sistema molecular  $\text{Na}_2$  bajo la influencia de campos láser intensos se compararon los resultados obtenidos mediante trayectorias semiclásicas utilizando nuestro método SHARC (desarrollado en la sección 3.3.6) con propagaciones de dinámica cuántica nuclear usando el método del Split-Operator. que explicamos en la sección 3.1. En nuestro caso, la malla sobre la que se discretizó el sistema es de 512 puntos entre 4 y 20 bohr. También se realizaon cálculos a modo comparativo utilizando el método FISH para evaluar su comportamiento bajo campos láser intensos. Antes de comenzar las simulaciones, partiendo de la geometría de equilibrio y sirviéndonos de la distribución de Wigner como explicamos en la sección 3.3.1, procedimos a crear un conjunto de condiciones iniciales en el estado fundamental de la molécula.

En la figura 4.2 podemos ver los tres estados y los momentos dipolares de transición. También aparecen las frecuencias de los láseres aplicados y como puede verse, individualmente no son completamente resonantes con la transición que acoplan aunque la transición de los dos fotones a la vez sí es resonante. Estas condiciones fueron obtenidas en [64] tras someter el sistema

$V = D_e [1 - \exp(-\alpha(R - R_0)^2)] + V_0$	$V_1$	$V_2$	$V_3$
$\alpha$ ( $10^3 a_0^{-2}$ )	0.5937	0.4053	0.4698
$D_e$ ( $10^3$ Hartree)	27.0664	35.7438	24.1634
$R_0$ ( $a_0$ )	5.8250	6.8691	6.7426
$V_0$ (Hartree)	0.0000	0.0665	0.1167
$\mu = a_0 + a_1 R + a_2 R^2 + a_3 R^3 + \dots$	$\mu_{12}$	$\mu_{23}$	
$a_0$	3.018	100.276	
$a_1$	-0.706	-99.8748	
$a_2$	0.309	40.0344	
$a_3$	-0.0393	-8.531	
$a_4$	0.00202	1.061	
$a_5$	-3.679e-05	-0.797	
$a_6$	3.573e-3		

Tabla 4.1: Parámetros de ajuste utilizados para la construcción de los tres potenciales de nuestro sistema  $\text{Na}_2$  así como los momentos dipolares de transición entre ellos.

a varias simulaciones para obtener los parámetros que permitiesen lograr una transferencia casi completa de población de  $V_1$  a  $V_3$  sin poblar el estado intermedio  $V_2$ .

### 4.1.3 Esquemas para la interacción con los campos láser

Pasamos ahora a explicar los distintos esquemas utilizados para construir el hamiltoniano del sistema, tanto en las propagaciones cuánticas como en las métodos semiclásicos.

En primer lugar, para las simulaciones puramente cuánticas se aplicaron tres esquemas distintos, el primero con los tres potenciales vistos en la figura 4.2 tratando la interacción con los campos láser sin aproximaciones (exacto). Después, de cara a comparar directamente con las trayectorias semiclásicas se utilizaron dos modelos: Un primer esquema basado en la aproximación de onda rotatoria (RWA) con 3 potenciales, en el que a  $V_2$  se le sustrae la frecuencia del primer láser y a  $V_3$  la de ambos láseres (ver la sección 2.4.1); y un segundo esquema basado en el hamiltoniano de Floquet de 4 potenciales, siendo los tres primeros potenciales los mismos que en el esquema RWA y añadiendo una réplica de  $V_2 - \omega_2$ . En la figura 4.3 se pueden ver representados estos dos últimos casos. Por otro lado, para las trayectorias semiclásicas se emplearon únicamente los dos modelos aproximados.



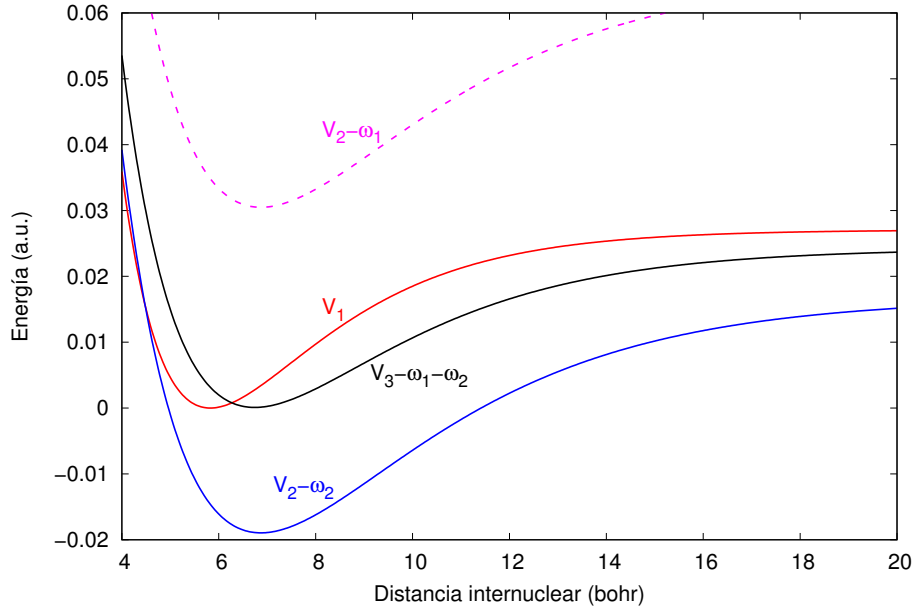


Figura 4.3: Esquema basado en la RWA empleado para la construcción del hamiltoniano del sistema obtenido a partir del ajuste de los potenciales.

#### 4.1.4 Campos láser y tiempos de simulación

Se llevaron a cabo dos conjuntos de simulaciones para poner a prueba el método. En primer lugar para cada uno de los esquemas mencionados en la sección anterior se hicieron simulaciones con unos tiempos de propagación de 45 ps con un tamaño de paso de 0.001 fs. Por otro lado, tras obtener los resultados, se repitieron algunos de los mismos usando pulsos más cortos, reduciendo el tiempo de propagación a 4.5 ps. En todos los casos, ambos pulsos láser tienen una amplitud máxima de 0.006 a.u., que se corresponde aproximadamente con una intensidad pico de 1 TW/cm<sup>2</sup>. Para la forma de los pulsos elegimos envolventes del tipo  $\cosh^{-2}((t - t_{0,j})/\tau)$ , donde  $t_{0,j}$  es el tiempo en el cual el láser  $\mathcal{E}_j(t)$  alcanza el máximo y  $\tau$  es una medida de la anchura del mismo. La diferencia entre  $t_{0,1}$  y  $t_{0,2}$  es el tiempo de retardo entre los pulsos, que llamamos  $\Delta\tau$ . Un valor positivo se corresponde con una secuencia en orden inverso, donde  $\mathcal{E}_2(t)$  precede a  $\mathcal{E}_1(t)$ . En las simulaciones más largas empleamos pulsos con  $\tau = 5.5$  ps, con tiempos de retardo  $\Delta\tau = 4.5$  ps. Mientras que en las simulaciones más cortas los tiempos se acortan a una décima parte. Así, los pulsos tienen una anchura  $\tau = 550$  fs y el retardo se elige como  $\tau_r = 450$  fs. De aquí en adelante nos referiremos a los primeros como pulsos largos y a los segundos como pulsos cortos. Las frecuencias centrales de ambos pulsos son respectivamente  $\omega_1 = 0.08055$  hartree

$\mathcal{E}$ ( $e/a_0^2$ )	$P_3$			$P_f$			$\delta E$		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Pulsos “largos”: $\tau = 5.5$ ps, $\Delta\tau = 4.5$ ps									
0.002	0.880	0.976	0.868	0.432	0.902	0.509	2.11	1.15	1.85
0.003	0.991	0.992	0.987	0.951	0.992	0.979	1.08	1.00	1.02
0.006	0.992	0.993	0.953	0.992	0.993	0.944	1.00	1.00	1.78
Pulsos “cortos”: $\tau = 0.55$ ps, $\Delta\tau = 0.45$ ps									
0.003	0.974	0.998	0.995	0.262	0.715	0.361	3.67	1.62	3.08
0.006	0.999	0.999	0.992	0.911	0.999	0.969	1.18	1.00	1.06

Tabla 4.2: Poblaciones a tiempo final en el estado  $V_3$  ( $P_3$ ), en  $V_3$  para  $v=0$  ( $P_f$ ) y energía media en términos de  $E_0$  ( $\delta E$ ) para diferentes amplitudes de los láseres ( $\mathcal{E}$ ) para los tres modelos utilizados: nRWa (1), RWA<sub>3</sub> (2) y RWA<sub>4</sub> (3). También se incluyen las duraciones de dichos pulsos ( $\tau$ ) y el tiempo de retardo ( $\Delta\tau$ ).

(equivalente a 2.19 eV) y  $\omega_2 = 0.03606$  hartree (equivalente a 0.98 eV).

#### 4.1.5 Dinámica cuántica

Los cálculos que fueron llevados a cabo con esta metodología se realizaron a modo de prueba y como referencia para su comparación con los obtenidos por las simulaciones semiclásicas, tanto las realizadas con nuestro método SHARC como con FISH. Los resultados de las propagaciones se pueden observar en la figura 4.4. Entre los tres esquemas pueden observarse algunas diferencias que a continuación comentaremos.

Lo primero que se aprecia al ver la figura 4.4 es que las oscilaciones rápidas que aparecen en las poblaciones calculadas según el modelo sin aproximación, no se ven reflejadas en los otros dos modelos. Estas oscilaciones son debidas a los términos del campo despreciados en el hamiltoniano en la aproximación RWA (también en Floquet). Aunque son términos no resonantes, durante cierto tiempo inducen transiciones transitorias que modulan el tránsito de población en intervalos de tiempo cortos, pero su incidencia es menor en las poblaciones finales.

Si nos centramos en las poblaciones finales, vemos que en el esquema sin aproximaciones se obtiene en torno a un 5 % de la población final en el estado intermedio  $V_2$ . Sin embargo, en los modelos RWA y Floquet no hay población a tiempo final en dicho estado. Por otra parte cabe destacar que la simulación basada en la RWA<sub>4</sub> reproduce correctamente la oscilación que se observa en la población del estado vibracional fundamental ( $v = 0$ ) en el potencial  $V_3$ .

Si nos fijamos en la evolución del paquete de ondas (figura 4.6), podemos ver que el paquete de ondas en el modelo RWA se mueve directamente desde la distancia de enlace de equilibrio,  $R_{e,1}$  en  $V_1$  a la distancia de enlace de equilibrio en  $V_3$ ,  $R_{e,3}$ . Sin embargo, tanto en el modelo sin aproximación como en el modelo de Floquet, el paquete se mueve durante un corto periodo de tiempo más allá de  $R_{e,3}$  para luego volver al mínimo. De ahí que esa parte de la población se distribuya temporalmente en estados vibracionales más altos, lo que se refleja en la oscilación de la población. Este efecto se puede inferir a partir de la variación temporal de la forma del LIP donde se desarrolla todo el proceso APLIP.

En el modelo estándar de APLIP, donde se supone que la aproximación RWA es válida, el primer pulso láser provoca una repulsión electrónica entre  $V_1$  y  $V_3 - \hbar(\omega_1 + \omega_2)$  ( $V_3^a$ ). Entonces se aplica el segundo láser provocando un segundo desplazamiento Stark entre  $V_1$  y  $V_2 - \hbar\omega_2$  ( $V_2^a$ ). Durante el tiempo en el que ambos láseres están solapados, la barrera entre  $V_1$  y  $V_3^a$  en el LIP desaparece, haciendo que el paquete de ondas se desplace suavemente desde un mínimo hasta el otro. Sin embargo, tanto el acoplamiento exacto como el modelo de Floquet permiten otro camino cuántico para el paquete de ondas, que se corresponde con el efecto de la secuencia en orden directo. En este caso podemos suponer que  $\mathcal{E}_2(t)$  actúa sobre el acoplamiento entre  $V_1$  y  $V_2$ , mientras que  $\mathcal{E}_1(t)$  actúa sobre el acoplamiento entre  $V_2$  y  $V_3$ ; además, coincide con un proceso donde la transición al estado intermedio está desintonizada hacia el rojo. Aunque  $V_2 - \hbar\omega_2$  está más alejado de  $V_1$  que  $V_2 - \hbar\omega_1$  y por tanto, podemos esperar que la contribución de este camino cuántico es menor, los resultados muestran que no es completamente despreciable. Entonces, cuando la amplitud del primer pulso disminuye, la repulsión debida al efecto Stark entre  $V_3^a$  y  $V_2^a$  desplaza el mínimo de  $V_3^a$  hacia distancias mayores al mínimo de  $V_3$ . A medida que el pulso se apaga, esta perturbación en el LIP va desapareciendo lentamente y el paquete de ondas se reacomoda en el mínimo de  $V_3$ . Además de estas simulaciones que comentamos con mayor detalle, realizamos otras empleando los mismos esquemas pero usando pulsos láser menos intensos y/o simulaciones a tiempos más cortos. Los resultados se incluyen en la tabla 4.2. Como dato importante para la comparación entre las simulaciones cuánticas y semiclásicas, destacamos  $\delta E$ , que es la energía media vibracional en  $V_3$  a tiempo final en unidades de la energía en  $v = 0$ , esto es,  $\delta E = \langle \chi_3 | \hat{H} | \chi_3 \rangle / E_{3,0}$ . La desviación sobre la unidad determina la población final en niveles vibracionales excitados, esto es, cuantifica la calidad de la selectividad del proceso APLIP de una forma que podemos determinar mediante cálculos de trayectorias.

De los resultados con diversos modelos cuánticos se puede concluir que el modelo RWA no es capaz de reproducir de una manera cuantitativa el com-

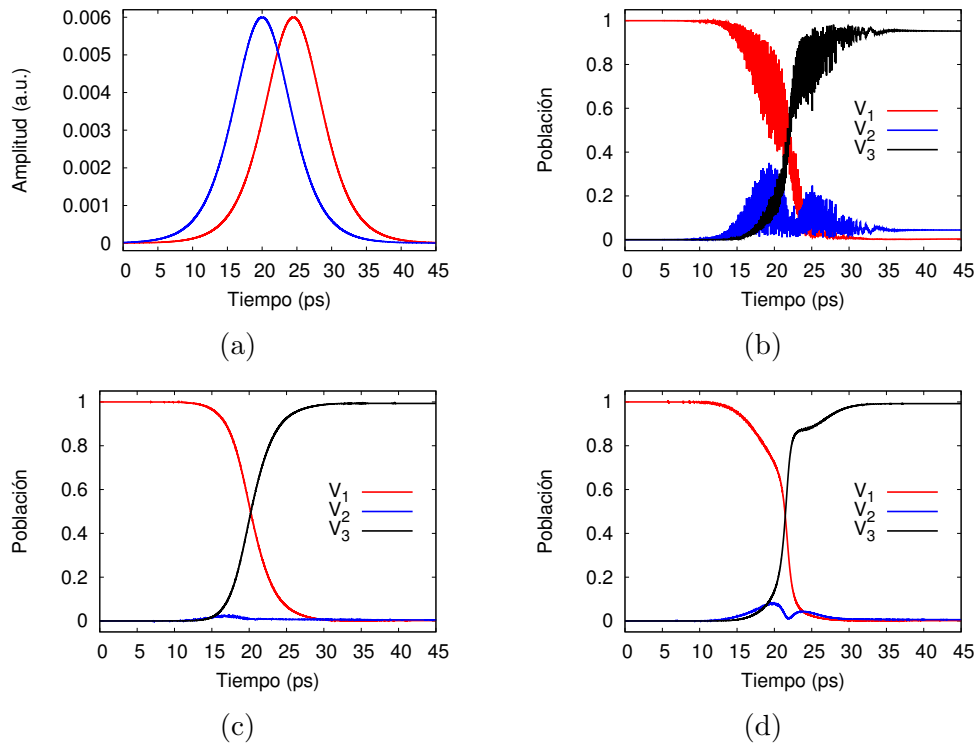


Figura 4.4: Representación de la envolvente de ambos pulsos láser utilizados en las simulaciones (a). Evolución de las poblaciones electrónicas de los tres estados bajo la influencia de dos campos láser en una dinámica cuántica nuclear: modelo exacto (b), RWA (c) y Floquet (d).

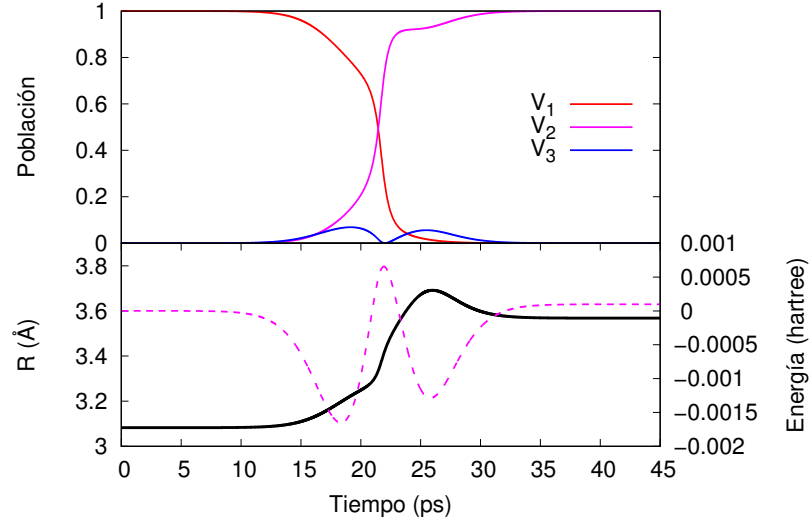


Figura 4.5: Trayectoria de ejemplo partiendo desde la geometría de equilibrio y momento 0, utilizando SHARC sobre un esquema de Floquet de 4 potenciales. En la parte superior se muestra la evolución de la población electrónica de los tres estados. En la inferior se muestra la evolución de la distancia de enlace, así como la representación de la energía potencial del sistema.

portamiento del modelo exacto, sobreestimando el rendimiento del esquema de APLIP [64]. Por otro lado, queda patente que el modelo de Floquet reproduce prácticamente de forma cuantitativa los resultados del modelo exacto, permitiendo además reducir considerablemente el coste computacional, al permitir tamaños de paso ( $\Delta t$ ) mayores en la integración de las ecuaciones de movimiento. Por ello elegimos este modelo para realizar las simulaciones semiclásicas con SHARC.

#### 4.1.6 Dinámica semiclásica

Pasamos ahora a describir los resultados obtenidos mediante trayectorias semiclásicas del proceso APLIP, trabajando sobre el modelo de Floquet de 4 potenciales del hamiltoniano del  $\text{Na}_2$ .

Presentamos en primer lugar una trayectoria de ejemplo en la figura 4.5. Para esta trayectoria se han elegido como condiciones iniciales  $R = R_{e,1}$  (la posición centrada en la distancia de equilibrio) y  $p = 0$  (sin velocidad inicial). Las condiciones de la simulación son las mismas que en la simulación cuántica empleando el modelo de Floquet. En la parte superior de la figura puede observarse el cambio de la composición del LIP en el que se

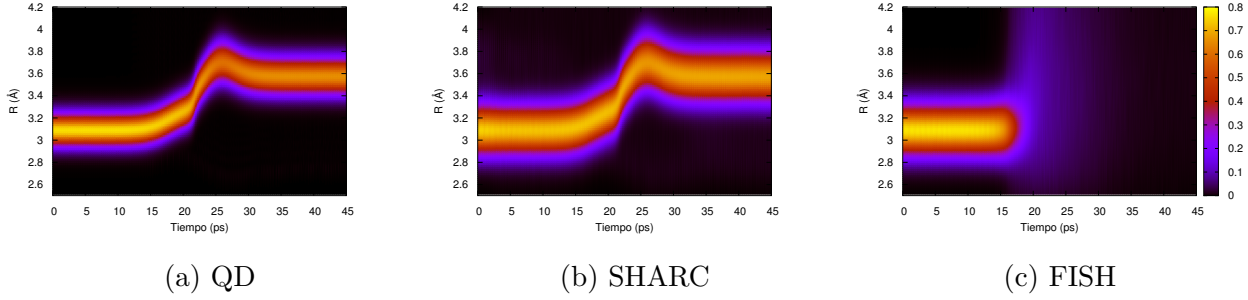


Figura 4.6: Representación de la evolución del paquete de ondas nuclear para los tres métodos empleados. En el caso de SHARC y FISH se realizó aplicando una gaussiana de anchura 0.0025 Å sobre la coordenada  $R$  cada trayectoria

mueve la trayectoria, esto es, las contribuciones de los potenciales  $V_1$  y  $V_3$  en el LIP. Estas contribuciones reflejan los cuadrados de las amplitudes de los estados electrónicos en la función de ondas inicialmente poblada en la representación adiabática. Puede verse que dichas contribuciones se corresponden prácticamente con las poblaciones obtenidas mediante la dinámica cuántica. En la parte inferior de la figura se han representado tanto la distancia interatómica promedio (la distancia de enlace) como la energía potencial de la molécula. Debido a la interacción con el campo electromagnético que siguen las envolventes de los pulsos, la trayectoria se adapta al mínimo del LIP en todo momento, haciendo que en este caso prácticamente carezca de energía cinética. Tal como ocurría en la propagación cuántica, se observa el desplazamiento de la distancia de enlace más allá del mínimo de  $V_3$  para posteriormente volver a él. Durante ese intervalo de tiempo, la energía del LIP se encuentra en un mínimo y se produce una perturbación en la composición del LIP, aumentando momentáneamente la contribución de  $V_2$ .

El hecho de que la trayectoria se comporte de acuerdo al LIP creado es vital para reproducir los mismos resultados de la dinámica cuántica. Por contra, al aplicar el método FISH la dinámica sigue los gradientes de los potenciales moleculares originales, que son notoriamente distintos a los gradientes de los LIPs. Esto se puede ver claramente en la figura 4.6 que muestra la evolución del enjambre de trayectorias de forma simultánea aplicando una gaussiana de anchura 0.0025 Å sobre cada trayectoria. En el caso de SHARC se reproduce de forma exacta la evolución del paquete de ondas cuántico. Por contra, con el método FISH, en el momento en el que las trayectorias comienzan a excitarse, la dinámica deja de estar representada correctamente al seguir cada trayectoria unos gradientes que no tienen en cuenta la acción de los campos láser en los potenciales.

Además, la metodología de FISH implica un número muy elevado de saltos entre los distintos potenciales. Desde el momento en el que el segundo láser se enciende comienzan a aparecer saltos entre  $V_1$  y  $V_2$ ; sin embargo, a estos saltos no les siguen inmediatamente otros entre  $V_2$  y  $V_3$ . Por ello no se transfiere la población de forma completa entre  $V_1$  y  $V_3$ , si no que apenas un 20 % alcanza el estado final.

Al igual que en el caso de la dinámica cuántica, se realizaron simulaciones reduciendo el tiempo de propagación así como la anchura de los pulsos a una décima parte. Parte de estos resultados se pueden ver en la figura 4.7 (evolución de las poblaciones adiabáticas) y por otra parte también se pueden comparar en la tabla 4.3. Lo primero que podemos observar es que SHARC reproduce de forma exacta el completo transvase de población entre los potenciales  $V_1$  y  $V_3$  para las dos escalas de tiempo, mientras que FISH falla al reproducir este resultado.

Como indicamos anteriormente, el cálculo de  $\delta E$  permite estimar la selectividad del proceso APLIP siguiendo tanto un método cuántico como uno semiclásico. Vemos que en SHARC  $\delta E$  es ligeramente superior al valor obtenido cuánticamente. Esto es normal, ya que la dinámica semiclásica no permite describir de forma correcta (y mucho menos conservar) la energía del punto cero. La desviación de la unidad no es muy grande, lo que equivale a que se mantiene la selectividad del proceso (desde un punto de visto clásico, las trayectorias se desplazan del entorno del mínimo de  $V_1$  a tiempo inicial, al entorno del mínimo en  $V_3$  a tiempo final). Por otro lado, podemos observar que sigue la misma tendencia cuando comparamos resultados de dinámica con pulsos de distinta duración. Al utilizar pulsos más cortos se produce un aumento en  $\delta E$  tanto en la dinámica por SHARC como en la dinámica cuántica, que es además del mismo orden de magnitud. Este aumento en  $\delta E$  al acortar los pulsos se produce por una transferencia de energía electrónica a energía vibracional, que se deriva de la pérdida de parte de la adiabaticidad de la dinámica. Al acortar los pulsos los LIPs varían más rápidamente, no permitiendo que el paquete de ondas adapte su forma a tiempo, ganando energía cinética en el proceso. Esto equivale a un calentamiento vibracional del sistema y una pérdida de selectividad, que se reproduce mediante SHARC. Empleando el método FISH, en cambio, los valores de  $\delta E$  son demasiado elevados incluso cuando se emplean los pulsos más largos, y no se observa la tendencia en la variación de  $\delta E$  esperable al usar pulsos cortos.

$\mathcal{E}$ ( $\text{e}/a_0^2$ )	$P_3$			$\delta E$ ( $E_0$ )		
	QD	SHARC	FISH	QD	SHARC	FISH
Tiempos “largos”: $\tau = 5.5$ ps, $\Delta\tau = 4.5$ ps						
0.006	0.992	0.999	0.207	1.00	1.13	1.54
Tiempos “cortos”: $\tau = 0.55$ ps, $\Delta\tau = 0.45$ ps						
0.006	0.999	0.999	0.466	1.18	1.30	1.60

Tabla 4.3: Poblaciones a tiempo final en el estado  $V_3$  ( $P_3$ ), en  $V_3$  para  $v=0$  ( $P_f$ ) y energía media en términos de  $E_0$  ( $\delta E$ ) tras aplicar un esquema APLIP en la representación de Floquet con unos pulsos de amplitud  $\mathcal{E}$  para los tres modelos utilizados: dinámica cuántica (QD) y los métodos semiclásicos SHARC y FISH. También se incluyen las duraciones de dichos pulsos ( $\tau$ ) y el desfase en el tiempo entre ellos ( $\Delta\tau$ ).

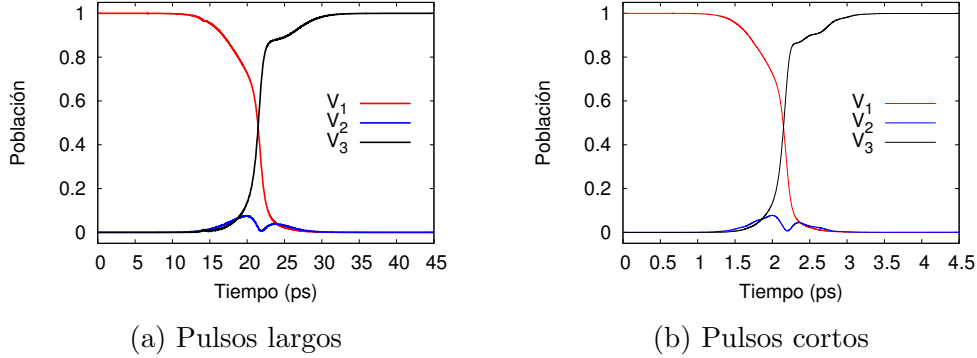


Figura 4.7: Comparación de la población electrónica de los estados para dos simulaciones semiclásicas realizadas con el método SHARC. Ambas utilizan dos láseres de  $\mathcal{E} = 0.006$  a.u. En (a)  $\tau = 5.5$  ps,  $\Delta\tau = 4.5$  ps, mientras que en (b)  $\tau = 0.55$  ps,  $\Delta\tau = 0.45$  ps



## 4.2 Efecto de acoplamientos espín-órbita fuertes: el caso del $\text{ICH}_3$

En esta sección presentamos la principal molécula de estudio de esta tesis, el yoduro de metilo ( $\text{ICH}_3$ ). Se trata de una molécula cuya fotodisociación ha sido ampliamente estudiada tanto teórica como experimentalmente, esto se debe a que posee unas propiedades que la hacen muy interesante de estudiar.

El yoduro de metilo se trata de una molécula poliatómica compuesta por un átomo de yodo, uno de carbono y tres de hidrógeno. Como vemos, se trata de una molécula relativamente pequeña, sin embargo, aunque lo sea esconde la suficiente complejidad para ser considerada como una molécula prototipo para los estudios de los procesos fotodisociativos, tanto teóricos como experimentales. El que sea pequeña es algo muy a tener en cuenta desde un punto de vista teórico como el nuestro, ya que permite la aplicación de métodos de cálculo de estructura electrónica de alto nivel para el estudio de sus estados excitados, gradientes y demás propiedades, que serían prohibitivos en cuanto al tiempo requerido en moléculas mucho más grandes.

Gran parte de esta complejidad se debe a que incluye un átomo de yodo, de gran tamaño que posee 53 electrones, los cuales en las capas más internas están sometidos a velocidades relativísticas, induciendo un acoplamiento espín-órbita, por lo que sus propiedades y estados electrónicos se ven modificados considerablemente. Además, como veremos en breve, hace aparición una intersección cónica entre dos de sus estados excitados disociativos, por lo que jugará un papel crucial en la dinámica de la fotodisociación de la molécula.

### 4.2.1 Estudios previos

La mayoría de estudios sobre la fotodisociación del yoduro de metilo se centran en el primer grupo de estados electrónicos excitados que presenta la molécula. A este conjunto de estados se les ha denominado desde los primeros estudios la “Banda A” de fotodisociación. Esta Banda A se compone de 11 estados excitados [65], de los cuales, 7 ( $^3Q_2(E)$ ,  $^3Q_1(E)$ ,  $^3Q_{0-}(A_2)$  y  $^1Q_1(E)$ ) van a correlacionar en la disociación con la obtención de I ( $^2P_{3/2}$ ) y radical metilo  $\text{CH}_3$  ( $\tilde{X}^2A_2$ ) (normalmente llamado canal I). Por otro lado, los otros 4 estados ( $^3Q_{0+}(A_1)$ ,  $2A_2(A_2)$  y  $4E(E)$ ) correlacionan con lo que se denomina canal  $\text{I}^*$  y se corresponde con la disociación del I en estado electrónico excitado ( $^2P_{1/2}$ ) y radical metilo ( $\tilde{X}^2A_2$ ):  $\text{I}^* + \text{CH}_3$ .

Buena parte de los experimentos de fotodisociación que se han realizado en esta banda han utilizado un rango de longitudes de onda entre 220 y 330

## 4.2. EFECTO DE ACOPLAMIENTOS ESPÍN-ÓRBITA FUERTES: EL CASO DEL $\text{ICH}_3$

nm [66–68], centrándose la mayoría en el máximo de absorción de la banda a 266 nm. A esta longitud de onda, los estados anteriormente mencionados  $^3Q_{0+}$  y  $^1Q_1$  junto con los estados  $^3Q_1$  son los ópticamente activos en mayor o menor medida, lo cual hace que la absorción que tenga la molécula vaya a influir en la dinámica posterior del sistema de forma notable.

En ocasiones al estado  $^3Q_{0+}$  se le suele nombrar simplemente como  $^3Q_0$ , esto es debido a que el otro estado con notación similar, el  $^3Q_{0-}$ , es un estado usualmente muy poco mencionado al no participar en la dinámica de la intersección cónica ni ser un estado ópticamente activo. A partir de ahora nosotros también usaremos el término simplificado para el estado  $^3Q_{0+}$ .

Uno de los principales motivos de estudio de esta banda está en la intersección cónica que se da entre los estados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , ambos disociativos, tras esta cónica, el estado  $^3Q_0$  correlacionará al canal  $\text{I}^*$  mientras que los estados  $^1Q_1$  lo hacen al canal I. El cociente entre la población en el canal  $\text{I}^*$  y la total ( $\frac{[I^*]}{[I]+[I^*]}$ ) se denomina *rendimiento cuántico* ( $\phi^*$ ) y es uno de los resultados teóricos y experimentales que más se utilizan a modo comparativo junto con los tiempos de disociación para ambos canales de salida de la molécula.

### 4.2.1.1 Estudios experimentales

El número de trabajos experimentales sobre la fotodisociación de esta molécula encontrados en la literatura es muy extenso, [?] en ellos se han empleado una amplia variedad tanto de métodos y procedimientos experimentales como de análisis para obtener el rendimiento cuántico de la fotodisociación  $\phi^*$ . El valor obtenido para cada estudio varía ligeramente según las condiciones experimentales, especialmente con la longitud de onda utilizada para la fotoexcitación, pero el consenso general es que se encuentra en el intervalo 0.7 - 0.8.

En particular en nuestro caso vamos a tomar la mayoría de resultados experimentales utilizados para las comparativas de los obtenidos por el “Grupo de Dinámica de las Reacciones Químicas y Femtoquímica” de la Universidad Complutense de Madrid, dirigido por los profesores Luis Bañares y Javier Aoiz, con el que nuestro grupo colabora. Sus experimentos se basan en el empleo de la técnica *resonance enhanced multiphoton ionization* (REMPI) en el que excitan la molécula utilizando un pulso láser ultravioleta de 268 nm de 100 fs de FWHM. Mediante esta técnica se ha obtenido un rendimiento cuántico  $\phi^*$  de 0.75.

Este grupo también ha estudiado los tiempos de disociación de la molécula para los dos canales de salida, obteniendo unos valores de 84 y 94 fs para el canal I y  $\text{I}^*$  respectivamente.

#### 4.2.1.2 Estudios teóricos

El primer estudio teórico sobre la fotodisociación de la Banda A fue llevado a cabo por Mulliken en el año 1940 [69]. En él utilizó la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos para explicar los resultados experimentales obtenidos para los espectros de absorción de varios derivados halogenados, entre ellos el  $\text{ICH}_3$ . En este trabajo también introdujo la notación que se sigue utilizando desde entonces para algunos de los estados electrónicos que tienen estas moléculas.

Posteriormente, los estudios teóricos en este campo normalmente se han dividido en dos tipos. En primer lugar encontramos trabajos basados en la obtención de Superficies de Energía Potencial (PESs) y momentos dipolares de transición a partir de cálculos *ab initio*. El primero de estos trabajos fue llevado a cabo por Tadjedinne y colaboradores [70], que construyeron las PESs para la Banda-A a lo largo de la coordenada  $R_{C-I}$ . Para ello utilizaron un método Spin-Orbit Configuration Interaction (SO-CI) contraído ayudándose del uso de pseudopotenciales para describir los electrones más internos del carbono y yodo así como el acoplamiento espín-órbita en el átomo de yodo. Otros estudios posteriores basados en este mismo método permitieron ampliar la dimensionalidad de las PESs obtenidas. Tal es el caso, por ejemplo, de los llevados a cabo por Morokuma y colaboradores, que en primer lugar ampliaron estas dimensiones hasta 6 [71] y posteriormente hasta completar las 9 [72].

De los estudios más recientes de este tipo encontramos los trabajos de Alekseyev y colaboradores [65, 73], que de nuevo haciendo uso de un método SO-CI contraído, obtuvieron las PESs y momentos dipolares de transición bidimensionales utilizando pseudopotenciales y bases de cálculo de mayor tamaño que en estudios previos. Además, estos trabajos evidenciaron la necesidad de incluir en el cálculo CI un número de raíces y de referencias muy elevado si se desea describir los momentos dipolares de transición de forma correcta. Y es que hasta entonces, los espectros de absorción teóricos obtenidos basándose en las PESs y momentos dipolares calculados parecían subestimar la contribución de las absorciones perpendiculares a los estados  $^1Q_1$  (y en menor medida a los  $^3Q_1$ ) frente a la transición paralela al estado  $^3Q_0$ .

El segundo tipo de estudios sobre la fotodisociación de esta molécula son aquellos que estudian la dinámica de la reacción, para ello numerosas veces se han ayudado de PESs previamente calculados como los mencionados anteriormente para aplicar sobre ellos métodos de dinámica como los vistos en el capítulo 3. Los primeros cálculos de este tipo se realizaron sobre las PESs obtenidas por Shapiro [74] a partir de datos espectroscópicos experi-

## 4.2. EFECTO DE ACOPLAMIENTOS ESPÍN-ÓRBITA FUERTES: EL CASO DEL ICH<sub>3</sub>67

mentales, en realidad representaban el yoduro de metilo como una molécula pseudotriatómica, sustituyendo los átomos de hidrógeno por un átomo virtual localizado en el dentro de masas de dichos átomos.

Otros ejemplos de estudios de este estilo fueron los realizados utilizando trayectorias semiclásicas por el propio Morokuma sobre sus potenciales. Para abordar los acoplamientos no adiabáticos entre las superficies emplearon un algoritmo basado en la fórmula de Landau-Zener sobre la que se emplea un método Montecarlo para determinar si se produce un cambio de superficie o no. En las últimas simulaciones realizadas en las 9 dimensiones[72] obtuvieron un rendimiento cuántico  $\phi^*=0.87$  si las trayectorias eran lanzadas directamente en el estado  $^3Q_0$ . En cambio, si aplicaban la misma proporción en los estados iniciales que la obtenida para las fuerzas de los osciladores calculadas en la región Franck-Condon, el rendimiento cuántico disminuía hasta 0.72.

También se han aplicado métodos de dinámica de paquetes de ondas sobre PESs del ICH<sub>3</sub>, como los llevados a cabo por Manthe y colaboradores [75] con el método MCTDH sobre una versión mejorada de estos PESs realizada por Xie y colaboradores [76], con el que obtuvieron un  $\phi^*$  de 0.95.

### 4.2.2 Modelo de Morokuma y Xie

Una parte clave de la dinámica de esta molécula se da en torno a la intersección cónica entre los estados  $^3Q_{0+}$  y  $^1Q_1$ , es por eso que la descripción de esos estados y de los acoplamientos existentes entre ellos debe ser clave para la obtención de resultados aceptables. Así que para esta serie de simulaciones con el yoduro de metilo decidimos utilizar unos potenciales obtenidos originalmente por Morokuma[72], en los cuales se parametrizaron los valores de energía y acoplamientos de los tres estados implicados obtenidos mediante cálculos ab initio para las coordenadas internas de la molécula. Estos potenciales fueron mejorados posteriormente por Xie y colaboradores [76] para reducir el excesivo desplazamiento al azul (0.4 eV) que presentaba el espectro de absorción teórico al usar estos potenciales, además era también demasiado ancho de acuerdo a los experimentales.

Para los 2 estados  $^1Q_1$  y el estado  $^3Q_{0+}$  Morokuma y Xie ajustaron a las 9 coordenadas internas que tiene la molécula de ICH<sub>3</sub> (ver Figura 4.8) los valores obtenidos mediante su propio método ab initio denominado *Spin-Orbit Configuration Interaction* o SOCI que se explicará con más detalle en la siguiente sección. Desafortunadamente, el estado fundamental de la molécula no se encontraba parametrizado, por lo que decidimos aproximarlos a un oscilador armónico truncado a altas energías para los nueve modos vibracionales del sistema.

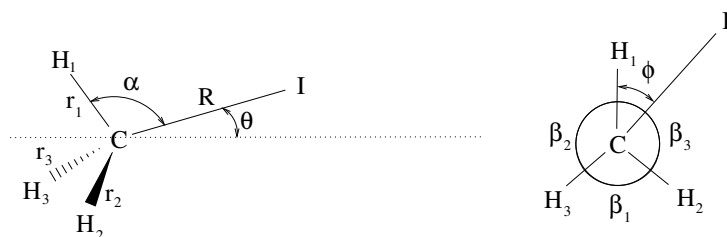


Figura 4.8: Definición de las 9 coordenadas internas de la molécula de  $\text{ICH}_3$  la línea discontinua en la figura de la izquierda representa el eje a lo largo del cual el ángulo de umbrellita es igual para los tres hidrógenos. A la derecha se encuentra la proyección en el plano perpendicular a este eje.  $\theta$  toma un valor entre 0 y  $\pi$ , y  $\phi$  lo hace entre 0 y  $2\pi$ . Por otro lado,  $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 2\pi$

**Obtención de los estados excitados, el método SOCI** En el caso de los potenciales y los acoplamientos entre los estados Morokuma y colaboradores ajustaron los datos ab initio obtenidos utilizando una base DZP: Huzinaga-Dunning doble-zeta (triple zeta en el caso de Xie) para carbono e hidrógeno y un pseudopotencial relativístico (ECP) de Hay-Wadt para los electrones internos y para los de valencia su base asociada doble-zeta aumentada con una función de polarización  $d$  tanto para el carbono ( $\alpha_d = 0.75$ ) como para el yodo ( $\alpha_d = 0.405$ ).

Los orbitales moleculares de partida los obtuvieron usando un cálculo Restricted Hartree-Fock de capa abierta para las excitaciones  $n \rightarrow \sigma^*$ . Usaron un hamiltoniano espín-órbita monoeléctrico con carga nuclear empírica.

En realidad el método de cálculo utilizado es una versión “contraída” del SOCI debido a la gran cantidad de puntos a calcular por explorar en las 9 dimensiones de la molécula. El método SOCI consiste en varios pasos: En primer lugar se realiza un cálculo CI de gran tamaño *espín-libre*, es decir, sin tener en cuenta el acoplamiento espín-órbita. después, con los términos de interacción espín-órbita de fuera de la diagonal y los autoestados y autovalores espín-libre obtenidos, se construye una matriz SOCI contraída con dimensiones  $6 A'$  (un  $^1A_1$ , tres  $^3E$ , un  $^1E$  y un  $^3A_1$ ) y  $6 A''$  (tres  $^3E$ , un  $^1E$  y dos  $^3A_1$ ). Por último esta matriz es diagonalizada obteniendo así las energías adiabáticas.

Sin embargo, ya que ajustar potenciales adiabáticos a funciones analíticas no es sencillo por el hecho de que los estados pueden cambiar de carácter con la geometría, es mejor realizar el ajuste con los potenciales diabáticos. Para transformar unos en otros utilizaron la matriz de rotación  $U$  y otros parámetros obtenidos de los cálculos SOCI no contraídos. Una vez transformados, se ajustaron a las 9 coordenadas internas que ya conocemos.

#### 4.2.2.1 Inclusión del estado fundamental en el sistema

Como dijimos previamente, el estado fundamental del sistema no estaba incluido en los cálculos de Morokuma, sin embargo, ya que pretendemos incluir de forma directa un campo láser, se hace necesario describir correctamente la dinámica en el estado fundamental, al menos en el entorno de la geometría de equilibrio, donde las trayectorias van a estar contenidas antes de producirse la excitación. Precisamente por esta razón, decidimos utilizar un potencial tipo oscilador armónico para cada uno de los 9 modos normales de vibración ( $\alpha$ ) que posee la molécula.

Para ello utilizamos la geometría, frecuencias de vibración y modos normales vibracionales obtenidos mediante un cálculo CASPT2 con MOLPRO 2009 partiendo de CAS(6,4) considerando 12 estados (3 singletes y 3 tripletes) seguido de un cálculo SS-CASPT2 para el estado fundamental. Se realizaron utilizando un pseudopotencial de 46 electrones para el I y una base 6-31G\* para C e H y los electrones de valencia del I. Utilizando estos datos, el estado fundamental  $V_0$  puede ser definido como función del producto escalar del desplazamiento respecto a la geometría de equilibrio  $\Delta R_{NC}$  para todos los átomos  $N$  en sus tres coordenadas cartesianas  $C$ , los desplazamientos de los modos normales  $\gamma_n$  y las frecuencias de dichos modos  $\nu_n$ :

$$\begin{aligned}\mu_\alpha &= \frac{1}{\sum_I \frac{\gamma_{\alpha I}^2}{M_I}} \\ p_\alpha &= \sum_I \frac{\Delta R_{\alpha I} \gamma_{\alpha I}}{\sqrt{\mu_\alpha}} \\ V_0 &= \left( \sum_\alpha \frac{1}{2} \nu_\alpha^2 \mu_\alpha p_\alpha^2 \right) - D_0\end{aligned}\tag{4.1}$$

donde  $\mu_\alpha$ ,  $M_I$  y  $D_0$  son respectivamente la masa reducida del correspondiente modo normal, la masa para el correspondiente par átomo-coordenada, y la energía de disociación de la molécula obtenida en la optimización CASPT2.

Puesto que se trata de un potencial armónico, la energía aumenta indefinidamente al hacerlo las diversas coordenadas de reacción, lo cual haría que ante una disociación del átomo de yodo respecto al radical metilo el estado fundamental superase en energía a los otros tres en lugar de conducir al canal de salida  $I$ . Esto podría provocar saltos ficticios entre los potenciales superiores y dicho estado fundamental debido a deficiencias del modelo. Por ello, restringimos el valor de la energía de dicho estado a un máximo de 0.001 hartrees (0.0272 eV). Este truncamiento no debería influir en la simulación, ya que la zona del estado fundamental que nos interesa es la próxima al

mínimo, estando correctamente descrita por el potencial armónico.

#### 4.2.2.2 Momentos dipolares de transición

En las primeras simulaciones vamos a suponer que la molécula va a ser excitada desde el estado fundamental  $\tilde{X}^1A_1$  al estado  $^3Q_0$  en una transición paralela. Como los momentos dipolares de transición tampoco fueron parametrizados por Morokuma, decidimos utilizar el mismo ajuste empleado por de Nalda y otros, [24] basándose en cálculos realizados por Alekseyev y colaboradores [73]. De esta forma, dependiendo exclusivamente de la distancia  $C - I$  ( $R_{CI}$ ), el dipolo  $\mu_{ge}$  quedaría (en Debyes):

$$\begin{aligned} \mu_{ge} &= 0.59R_{CI} - 1.92 & \text{si } R_{CI} \leq 2.513591 \text{ \AA} \\ \mu_{ge} &= 1 / (1 + e^{[2(R_{CI}-9.8)]}) & \text{si } R_{CI} > 2.513591 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (4.2)$$

#### 4.2.2.3 Gradientes de los estados

Los gradientes de los estados en el modelo de Morokuma no estaban ajustados a las coordenadas internas, así que decidimos calcularlos numéricamente al vuelo sobre la dinámica de trayectorias debido al poco esfuerzo computacional que requerían. Se realizaron en coordenadas cartesianas por simplicidad.

#### 4.2.2.4 Límite impulsivo (pulso $\delta$ )

En esta simulación, se va a utilizar para provocar la excitación de la molécula un “pulso delta” cuyo nombre proviene de la función delta de Dirac. Consiste en inducir a tiempo 0 una excitación completa de todas las trayectorias (10000 en este caso), lo que implica que todas se inicien en el estado diabático  $^3Q_0$ .

Ya que  $^3Q_0$  se trata de un potencial disociativo para la coordenada I-C las trayectorias irán adquiriendo energía cinética hasta que presumiblemente pasarán por la intersección cónica con el estado también disociativo  $^1Q_1$  o sus alrededores, ahí podremos estudiar la dinámica en esa zona en la que los acoplamientos no adiabáticos tienen gran importancia.

Además, una vez obtenidas todas las trayectorias, para aproximarnos lo más posible a los experimentos desde de este límite impulsivo, también incluimos en una segunda selección a algunas de estas 10000 trayectorias ya terminadas de la siguiente forma:

Puesto que la longitud de onda del campo láser utilizado normalmente en los experimentos es de 266 nm (4.66 eV) vamos a seleccionamos las trayecto-

#### 4.2. EFECTO DE ACOPLAMIENTOS ESPÍN-ÓRBITA FUERTES: EL CASO DEL $\text{ICH}_3$

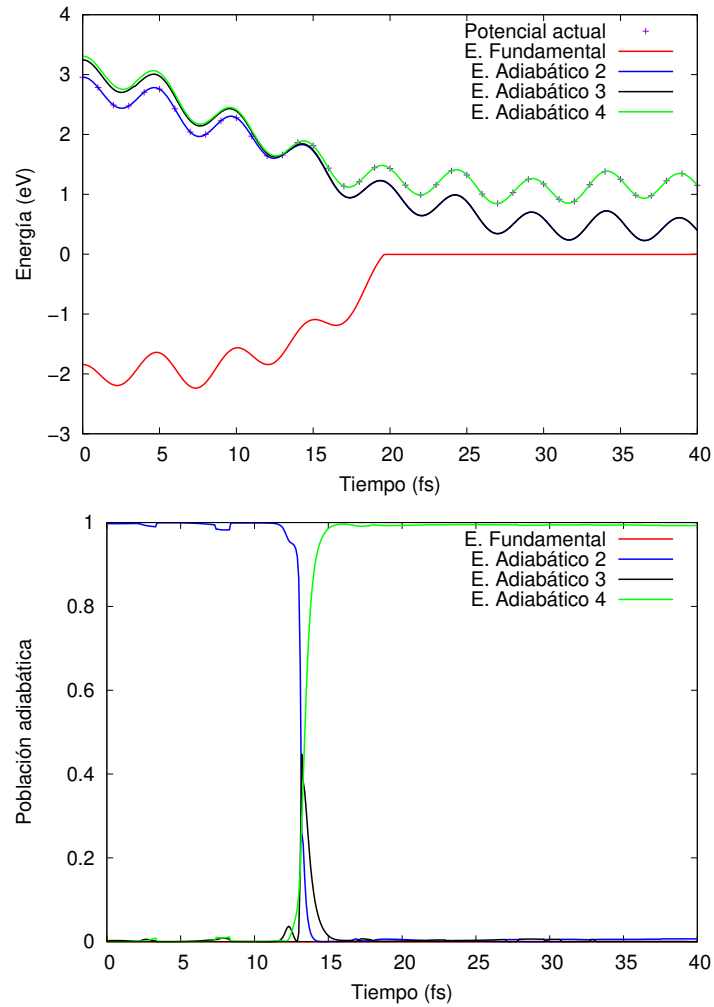


Figura 4.9: Trayectoria de ejemplo donde podemos seguir su posición en los potenciales (arriba) mientras la población en los estados adiabáticos cambia con el tiempo. Se puede ver el truncamiento del estado fundamental para evitar cruces virtuales no deseados con los potenciales superiores.



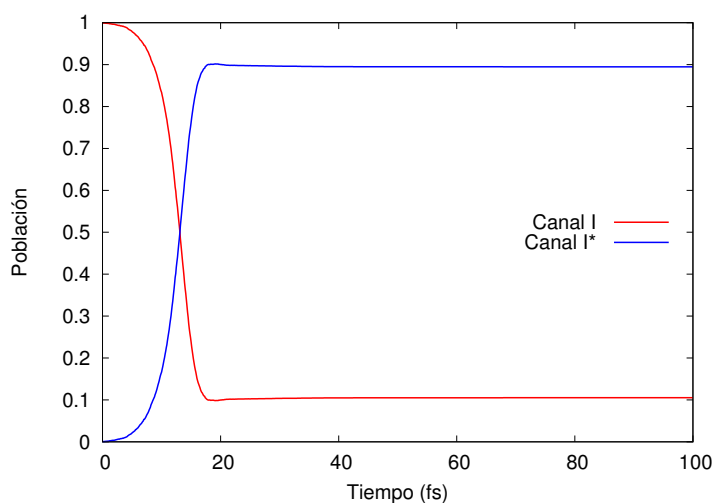


Figura 4.10: Población en los estados adiabáticos a lo largo del tiempo de 10000 trayectorias. La línea azul representa al estado que en la disociación correlaciona con el estado  $^3Q_0$ , y a su vez se corresponde al canal de salida  $I^*$ . Por otro lado la línea roja representa la población en los estados que correlacionan con los estados  $^1Q_1$  del canal de salida  $I$ .

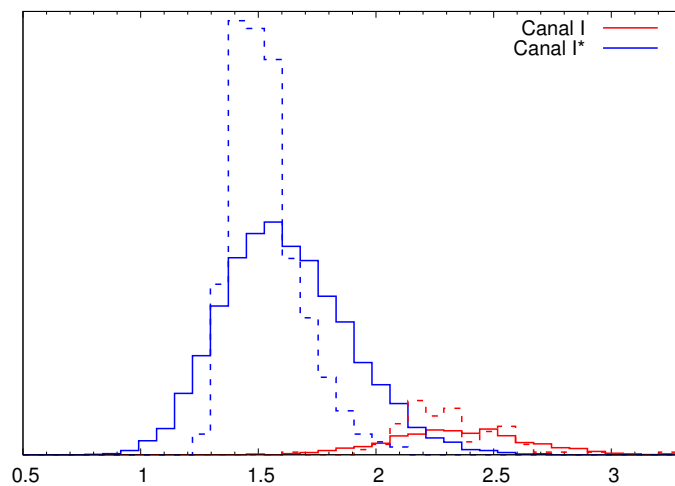


Figura 4.11: Distribución de energía traslacional total de los dos fragmentos del ICH<sub>3</sub> a t=100 fs para ambos canales de disociación. Resultado obtenido a partir de 10000 trayectorias excitadas mediante pulso  $\delta$  hasta el estado  $^3Q_0$  sin seleccionar las energías de excitación (línea continua) y seleccionando las 858 trayectorias con energía de excitación dentro del rango 4.63 - 4.69 eV (línea punteada).

## 4.2. EFECTO DE ACOPLAMIENTOS ESPÍN-ÓRBITA FUERTES: EL CASO DEL $\text{ICH}_3$

rias cuya diferencia de energía ( $E_{3Q_0} - E_0$ ) se encontraba en el rango de entre 4.63 y 4.69 eV. De las 10000 trayectorias iniciales, 858 cumplían este requisito. Al realizar los mismos análisis para ambos conjuntos obtuvimos idénticos resultados para la proporción de los canales de salida, por lo que sólo se ha representado una vez en la figura 4.10, en la que se observa que el rendimiento cuántico  $\phi^*$  es de 0.89, que se asemeja mucho al obtenido por el grupo de Morokuma [72] utilizando también trayectorias semiclásicas y tras realizar también una excitación mediante el uso de un pulso delta. Podemos observar adicionalmente en la figura 4.11 la distribución de energía traslacional total de los fragmentos disociados para ambos conjuntos. Puede apreciarse que la separación entre ambos picos se sitúa en el rango de 0.8 - 0.9 eV, lo que se corresponde con la diferencia de energía potencial entre los canales  $I$  y  $I^*$  y está en buena concordancia con los resultados experimentales. Por otro lado, la distribución del conjunto de trayectorias seleccionadas es también similar aunque más estrecha, lo cual está en concordancia con el hecho de que la distribución inicial de trayectorias está también más delimitada en el rango energético. Las características de la simulación realizada se pueden resumir en los siguientes parámetros:

- 10000 Trayectorias iniciales
- Pulso delta desde el estado fundamental al  $^3Q_0$
- Duración: 100 fs,  $\Delta t = 0.1$  fs (100 subpasos para la parte electrónica)
- Algoritmo SH de Tully y parámetro de decoherencia  $C = 0.1$
- 858 de las 10000 trayectorias con energía de excitación entre 4.63 y 4.69 eV

### 4.2.2.5 Excitación mediante pulso láser

El siguiente paso fue incluir un campo láser en las simulaciones sin usar aproximaciones, con los siguientes parámetros:

- Longitud de onda: 266 nm (equivalente a 4.66 eV)
- Forma de la envolvente: inversa del coseno hiperbólico al cuadrado
- Amplitud máxima:  $\varepsilon_0 = 0.005$  a.u. (Correspondiente a un pico de intensidad 0.88 TW/cm<sup>-2</sup>)
- Centrado en  $t = 75$  fs con una anchura a media altura de 50 fs

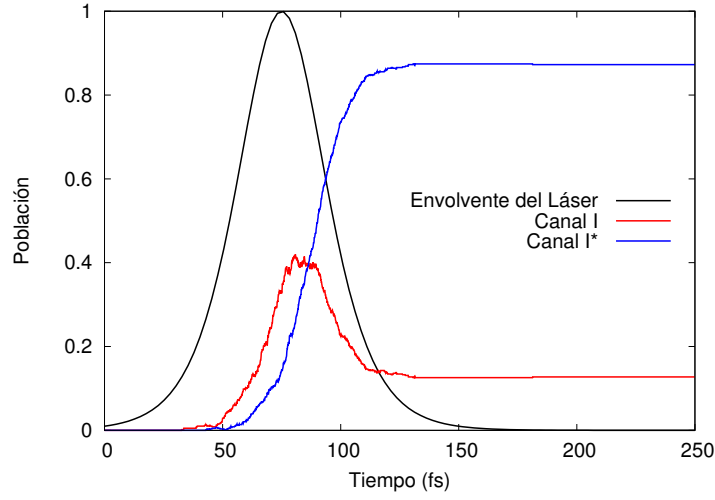


Figura 4.12: Población en los estados adiabáticos a lo largo del tiempo de las 588 trayectorias excitadas mediante un pulso láser de 4.66 eV hasta el estado  ${}^3Q_0$ . Este resultado ha sido obtenido sin utilizar aproximaciones para la interacción con el campo.

Ya que el láser permanece encendido durante unos 150 fs, y para dar tiempo a que el campo excite las trayectorias y estas evolucionen hacia la disociación, la duración de estas simulaciones será de 250 fs. Por otro lado, por desgracia el campo láser no va a excitar a todas las trayectorias y en otras pueden “romperse” una vez han empezado la disociación al volver a saltar hacia el estado fundamental en zonas donde el estado no está para nada bien representado por el potencial armónico. A continuación se enumeran los detalles de las simulaciones:

- 25000 Trayectorias iniciales
- Pulso láser incluido en la simulación
- Duración: 250 fs,  $\Delta t = 0.1$  fs (100 subpasos para la parte electrónica)
- Algoritmo SH de Tully y parámetro de decoherencia  $C = 0.1$
- 1746 Trayectorias correctamente excitadas y disociadas

Finalmente se realizó un análisis similar al del apartado anterior obteniendo un rendimiento cuántico  $\phi^* = 0.87$  y una distribución de energía cinética que se aprecia en la figura 4.13. Se puede ver que los resultados son bastante similares a los obtenidos mediante el pulso  $\delta$ . La pequeña discrepancia

## 4.2. EFECTO DE ACOPLAMIENTOS ESPÍN-ÓRBITA FUERTES: EL CASO DEL ICH<sub>3</sub>

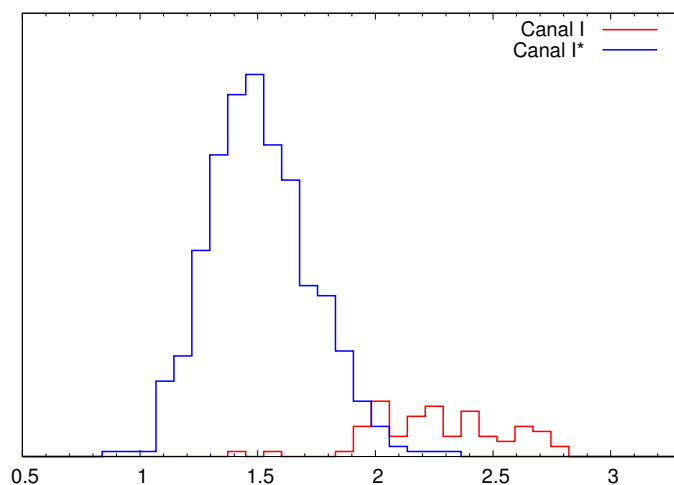


Figura 4.13: Distribución de energía traslacional total de los dos fragmentos del ICH<sub>3</sub> a  $t=250$  fs para ambos canales de disociación. Resultado obtenido a partir de las 1746 trayectorias excitadas mediante un pulso láser de 4.66 eV hasta el estado  $^3Q_0$ .

podría deberse a la menor estadística que se da en este caso al desechar un gran número de trayectorias al no ser excitadas.

### 4.2.2.6 Excitación mediante pulso láser utilizando la RWA

Del mismo modo que en la molécula de Na<sub>2</sub> vamos a hacer uso de la Aproximación de Onda Rotatoria para generar un esquema que incluye un nuevo potencial correspondiente a sumar a la energía del estado fundamental los 4.66 eV del campo láser aplicado. Como puede verse en la figura 4.14 ahora en la zona del equilibrio de este nuevo potencial ( $EF + \omega$ ) existen cruces tanto con los estados  $^1Q_1$  como con el  $^3Q_0$ . Para inducir la excitación, de acuerdo con la RWA debemos incluir la envolvente del campo láser a la mitad de amplitud de la que le correspondería si la RWA no se aplicase.

Procedimos a lanzar de igual modo que para el anterior escenario 25000 trayectorias, de las cuales, esta vez 2355 fueron excitadas correctamente, lo que hace que el rendimiento en este sentido sea más de cuatro veces superior a aplicar el láser sin aproximaciones. El rendimiento cuántico  $\phi^*$  esta vez fue de 0.93. De nuevo la distribución de energía traslacional de los fragmentos disociados (figura 4.16) es muy similar al caso del láser aplicado sin aproximaciones (obviando la pequeña diferencia de población en ambos canales). Esta vez, la evolución de los estados adiabáticos no se muestra debido a que al utilizar este esquema el orden de los estados cambia varias veces depen-

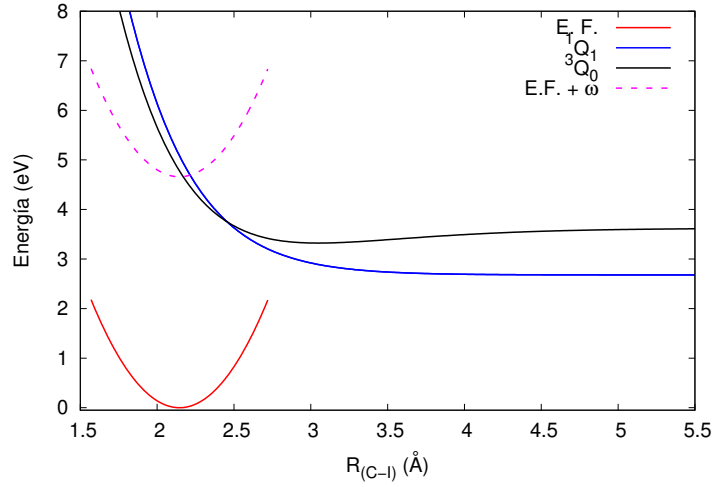


Figura 4.14: Esquema utilizado para implementar el láser basándonos en la RWA sobre los potenciales de Xie/Morokuma.

diendo de la geometría de la molécula y no aporta información útil sobre la dinámica. Sin embargo se representan en la figura 4.15 una media sobre todas las trayectorias de las poblaciones de los estados diabáticos, que en este caso hace algo más comprensible lo que ocurre en la dinámica. Estas poblaciones están calculadas utilizando los coeficientes electrónicos en lugar de ser un recuento de trayectorias en cada potencial. A modo de resumen de nuevo se incluyen los parámetros de la simulación a continuación:

- 25000 Trayectorias iniciales
- Pulso láser incluido en la simulación
- Duración: 250 fs,  $\Delta t = 0.1 fs$  (100 subpasos para la parte electrónica)
- Algoritmo SH de Tully y parámetro de decoherencia  $C = 0.1$
- 2355 Trayectorias correctamente excitadas y disociadas

#### 4.2.2.7 Resultados y discusión

De los resultados obtenidos en las tres simulaciones se puede destacar el buen funcionamiento del método SHARC, es capaz de implementar de forma simultánea los tres acoplamientos (SO, láser y NAC)) obteniendo resultados muy similares entre sí y a los obtenidos mediante el uso de paquetes de ondas

#### 4.2. EFECTO DE ACOPLAMIENTOS ESPÍN-ÓRBITA FUERTES: EL CASO DEL $\text{ICH}_3$

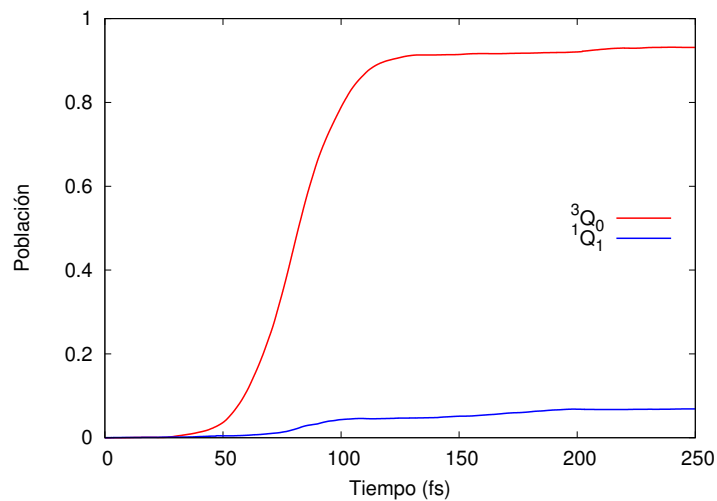


Figura 4.15: Población en los estados diabáticos a lo largo del tiempo de las 2355 trayectorias excitadas mediante un pulso láser de 4.66 eV hasta el estado  $^3Q_0$ . Este resultado ha sido obtenido sin utilizar aproximaciones para la interacción con el campo.

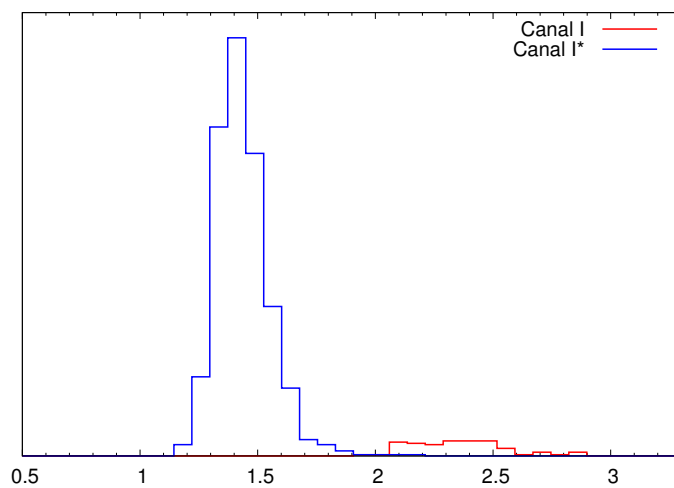


Figura 4.16: Distribución de energía traslacional de los dos fragmentos del  $\text{ICH}_3$  a  $t=250$  fs para ambos canales de disociación. Resultado obtenido a partir de las 2355 trayectorias excitadas mediante un pulso láser siguiendo el esquema de la Aproximación de Onda Rotatoria.

con el método MCTDH [75] y utilizando trayectorias [72]. Con la mejora de que en este caso se incluye un campo láser de forma explícita, sin que ello afecte a los resultados más allá de una previsible disminución de la estadística por el número de trayectorias que consiguen excitarse.

La comparación con resultados experimentales es ligeramente más complicada, debido a que los potenciales de Morokuma y Xie, aún habiendo sido mejorados por este último, muestran un espectro de absorción considerablemente desplazado al azul ( $rm \approx 3000y \approx 1400cm^{-1}$  respectivamente) [76] además de ser ligeramente más ancha la banda de absorción. Por otro lado, el rendimiento cuántico obtenido, parece ser superior al ya comentado rango de 0.7-0.8 obtenido de forma experimental. Esto parece indicar que los cálculos ab initio realizados también sobreestimaban los acoplamientos no adiabáticos en la zona de la intersección cónica.

### 4.2.3 Dinámica directa en el $ICH_3$

Viendo las conclusiones obtenidas para las simulaciones sobre los potenciales de Morokuma/Xie, decidimos dar el siguiente paso y utilizar dinámica directa sobre cálculos ab initio realizados al vuelo para cada trayectoria. Con esto pretendemos ver si el acoplamiento no adiabático calculado por Morokuma estaba realmente sobreestimado o si el desajuste entre resultados numéricos y experimentales se debía a otros factores.

#### 4.2.3.1 Datos ab initio

Estos cálculos ab initio se realizaron con el programa comercial MOLPRO 2009.1 [77] y son detallados a continuación:

- Cálculo de la energía: Se ha aplicado un cálculo MS-CASPT2 [78] con level shift de 0.1 sobre CAS(6,4) de 12 estados (3 singletes y 3 tripletes).
- Cálculo de los gradientes energéticos a nivel CASPT2 de forma analítica.
- Cálculo del SOC y del NAC sobre la función de onda CAS.
- Uso del ECP de 28 electrones MDF (Multielectron fit, full relativistic) para el I [79], así como su base complementaria cc-pVTZ [80] para el resto de electrones del I y para H y C.

A modo comparativo se incluyen en la tabla 4.4 varios datos de interés obtenidos con este nivel de cálculo antes de proceder con los cálculos de trayectorias.

#### 4.2. EFECTO DE ACOPLAMIENTOS ESPÍN-ÓRBITA FUERTES: EL CASO DEL ICH<sub>3</sub>79

FC (eV)	<sup>3</sup> Q <sub>2</sub>	<sup>3</sup> Q <sub>1</sub>	<sup>3</sup> Q <sub>0-</sub>	<sup>3</sup> Q <sub>0+</sub>	<sup>1</sup> Q <sub>1</sub>	4E	2A <sub>2</sub>
Xie [76]				4.76	5.05		
MRCI [65]	4.24	4.41	4.79	4.90	5.17	6.47	6.45
MS-CASPT2	4.08	4.24	4.59	4.71	4.97	6.31	6.33
Disociación congelado	I ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )				I* ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )		
Xie [76]	2.68				3.63		
MS-CASPT2	2.55				3.45		
Disociación relajado	I ( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )				I* ( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )		
Exp	2.41						
MRCI [65]	2.43				3.37		
MS-CASPT2	2.34				3.24		

Tabla 4.4: Energías de excitación a Franck-Condon y energías de disociación para ambos canales de salida calculadas tanto relajando las demás coordenadas como sin relajar.

##### 4.2.3.2 Simulaciones

Primeramente se obtuvieron por el método habitual 10000 condiciones iniciales según los modos normales de vibración calculados a dicho nivel de teoría. La obtención de un espectro de absorción teórico para el ICH<sub>3</sub> implica la utilización de cálculos MRCI con un gran número de estados y raíces incluidas si se quiere obtener un resultado acorde con los resultados experimentales [73]. Cálculos con estos requisitos computacionales no son permisibles para nuestras simulaciones, por lo que hemos optado por emular un pulso  $\delta$  hasta el estado <sup>3</sup>Q<sub>0</sub>, para esto se seleccionaron aquellas trayectorias cuya energía de excitación para dicho estado se encontraba entre 4.3 y 4.9 eV. De estas condiciones seleccionadas, se lanzaron 400 de ellas durante 100 fs, con un  $\Delta t$  de 0.5 fs y 50 subpasos para la parte electrónica. Se utilizó el algoritmo de Mitrić para el Surface-Hopping y un parámetro de decoherencia  $C = 0.1$  hartrees.

##### 4.2.3.3 Resultados y discusión

Para comparar los tiempos de disociación de ambos canales con los obtenidos experimentalmente se midió para cada trayectoria el tiempo en el que  $E_{I^*} - E_I - E_{SO} = 0.004$  eV. Donde  $E_{I^*}$  y  $E_I$  son la energía del canal correspondiente para la trayectoria y  $E_{SO}$  es la energía del desdoblamiento espín-órbita del átomo de I aislado para nuestro nivel de teoría (0.90) eV. Este valor se corresponde con el ancho de banda del láser experimental utilizado por Bañares y colaboradores [?] . Hemos decidido utilizar este criterio



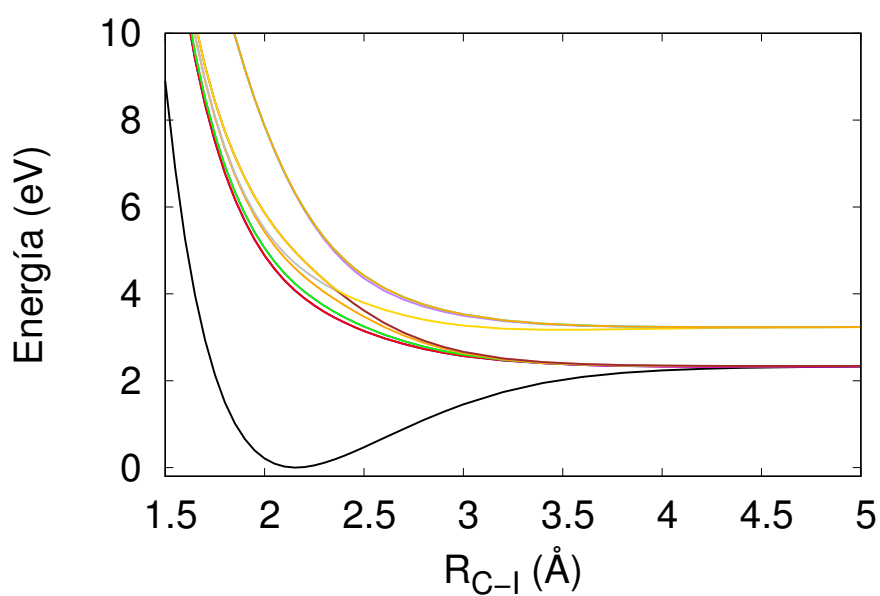


Figura 4.17: Potenciales adiabáticos obtenidos mediante cálculos MS-CASP2 para el  $\text{ICH}_3$ . Se representan tanto el estado fundamental como los 11 primeros estados excitados incluidos en las simulaciones. Este diagrama se ha obtenido a lo largo de la coordenada de enlace  $\text{RC} - \text{I}$  relajando las demás coordenadas en cada punto.

#### 4.2. EFECTO DE ACOPLAMIENTOS ESPÍN-ÓRBITA FUERTES: EL CASO DEL $\text{ICH}_381$

para considerar una trayectoria disociada porque es el que resulta más similar al utilizado en el experimento, en el que utilizan un segundo láser para excitar el átomo de I. Esta excitación solo se produce una vez está completamente separado del otro fragmento y no se ve influenciado por él debido a la distancia entre ellos.

Los valores obtenidos fueron de 68.4 y 76.5 fs para los canales  $I^*$  y  $I$  respectivamente. Los valores experimentales obtenidos fueron de 84 y 94 fs. Aunque se observa que hay una diferencia en los valores en torno a los 23 fs, sin embargo sí que se aprecia un ajuste razonable en la diferencia entre los tiempos de salida de ambos canales. Esto se debe a la dificultad de extrapolar un método de medida idéntico para cálculos y experimento, donde podrían influir diversos parámetros sobre todo el establecer el tiempo 0 de medida.

En cuanto al rendimiento cuántico  $\phi^*$  obtenido es de 0.68, que está bastante próximo a los obtenidos experimentalmente (que se sitúa en el rango 0.7 - 0.8 aunque con un número mayoritario de ellos cercanos a 0.7), en concreto, para continuar la comparación con el mismo experimento, su resultado experimental fue de  $\phi^* = 0.75$ . Este buen ajuste con la mayor parte de los datos experimentales, hace entrever que los cálculos de Morokuma definitivamente sobreestimaban el acoplamiento no adiabático de la intersección cónica.



# Capítulo 5

## Resumen y Conclusiones

### 5.1 Resumen

Para poder abordar el estudio completo de moléculas de tamaño medio es en general necesario usar métodos semiclásicos, que implican un tratamiento cuántico del cálculo de la función de ondas electrónica, y un tratamiento clásico del movimiento de los núcleos. En general, para evitar efectos espúreos de campo promedio, es aconsejable utilizar algoritmos donde los núcleos se mueven en un solo potencial adiabático (no el promedio de varios potenciales), para lo que hay que calcular la probabilidad de tránsito entre los estados electrónicos. Estos tránsitos pueden ser debidos a acoplamientos espín-órbita, a conversión interna en intersecciones cónicas o a la presencia de acoplamientos radiativos. En la actualidad se acepta que su presencia es ubicua en los estados excitados y por tanto determinante en el proceder de las reacciones fotoquímicas.

La simulación más habitual de los saltos cuánticos se realiza a través de algoritmos tipo surface-hopping. En esta tesis empleamos un método de surface-hopping denominado método SHARC (Surface Hopping including Arbitrary Couplings) [81], que es el primero que permite incluir todo tipo de acoplamientos en el sistema. Frente a la competencia de otros métodos como FISH [82]) (Field-induced Surface Hopping) que permiten evaluar los tránsitos radiativos, en SHARC se usa la representación adiabática para evaluar todos los tránsitos de forma consistente. La elección de la representación del sistema es crucial a la hora de evaluar las probabilidades y los gradientes, especialmente cuando los términos no adiabáticos (más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer) son del orden de magnitud de los términos de la diagonal (los potenciales).

Al comienzo de esta tesis, el objetivo principal que se planteaba era la

implementación general del método SHARC, el cual acababa de ser desarrollado poco antes de su inicio. Este trabajo implicó un desarrollo profundo y continuo del programa principal, el cual se encontraba en una etapa muy temprana, diseñado para la prueba del método en modelos simples. Algunos ejemplos de esta ampliación en el código fueron la implementación de otro algoritmo de Surface Hopping (Mitrić), su adaptación para utilizar programas de estructura electrónica externos para la dinámica al vuelo, la integración de la decoherencia cuántica en el código, el uso de diferentes algoritmos de integración numérica de las ecuaciones (Runge-Kutta), etc. También se han ido generando de forma paralela numerosos programas asociados al principal (programas de condiciones iniciales, espectros y análisis) así como varios “scripts” (archivos de órdenes) de cierta complejidad necesarios para la integración de programas de química cuántica, en especial MOLPRO y MOLCAS. Asimismo, y como es usual, también se han desarrollado pequeños programas y scripts de unas pocas decenas de líneas de código para casos puntuales. Por otro lado, la localización de errores en el código (conocidos como “bugs” en la jerga de los programadores) ha ocupado una parte nada despreciable de este tiempo de desarrollo. Los principales test del método se centraron en dinámicas de moléculas bajo campos láser intensos y dinámicas determinadas por acoplamientos espín-órbita fuertes, aunque todos los acoplamientos influyen en el sistema.

Para el primer test elegimos simular el mecanismo APLIP de transferencia selectiva de población vibracional entre estados electrónicos. Calculamos la probabilidad del proceso APLIP para inducir la absorción desde el estado fundamental del  $\text{Na}_2$  al estado  $^1\Sigma_g(4s)$ , a partir de absorción de dos fotones a través del estado electrónico intermedio  $^1\Sigma_u(3p)$ . En primer lugar se realizaron estudios cuánticos usando el propagador Split-Operator [38–40] que sigue la evolución de un paquete de ondas nuclear sobre una malla discretizada en la que se han calculado previamente los autovalores y autofunciones generadas por el método Fourier Grid Hamiltonian [83]. Se determinaron las condiciones que maximizan el rendimiento del proceso con pulsos largos (de 5.5 ps de duración) y con pulsos cortos (de 0.55 ps de duración) y se determinó la validez de distintas aproximaciones en el modelo de  $\text{Na}_2$  (rotating wave approximation y aproximación de Floquet de cuatro potenciales). Usando estos modelos se simuló la dinámica APLIP con dos métodos semiclásicos: SHARC y FISH.

El siguiente paso fue incluir un sistema más complejo que una molécula diatómica, que además incluyese acoplamientos no adiabáticos y espín-órbita. El candidato ideal fue el yoduro de metilo, molécula que cumplía con todos estos requisitos. Tiene 11 estados excitados en su primera banda de absorción (Banda-A), cuya fotodisociación ha sido muy estudiada tanto teórica como

experimentalmente. Presenta además una intersección cónica entre tres de ellos a lo largo de la coordenada de reacción  $R_{C-I}$ , el ópticamente más activo  $^3Q_0$  y dos  $^1Q_1$ . La evolución de la dinámica en esta cónica se ha estudiado mediante el rendimiento cuántico  $\phi^* = [I^*]/([I^*] + [I])$  en el canal de salida que genera iodo en un estado de espín excitado ( $I^*$ ). Los resultados experimentales estiman que  $\phi^*$  está entre 0.7 y 0.8, con una mayoría de resultados favoreciendo el valor 0.7. Por otro lado, recientemente el grupo del profesor Bañares, del departamento de Química Física I de la Universidad Complutense, ha obtenido valores de  $\phi^* = 0.75$  y tiempos de disociación, en torno a 84 y 94 fs para los canales I y  $I^*$  respectivamente.

Además, se tomaron como modelo los potenciales de los tres estados implicados en la cónica, obtenidos por Morokuma y colaboradores [72] mediante cálculos *ab initio* y ajustados a las 9 coordenadas internas de la molécula, estos potenciales fueron mejorados a posteriori por Xie y colaboradores [76]. El uso de potenciales modelo reduce enormemente el coste computacional de las simulaciones, lo que nos permitió lanzar tres tipos de simulaciones: En primer lugar un pulso delta en el que se pusieron todas las trayectorias sobre el estado  $^3Q_0$  a tiempo inicial (10000 trayectorias). Otra en la que se incluye en el sistema un láser en resonancia sin aproximaciones, con una intensidad máxima de 0.005 a.u. y una FWHM de 50 fs. Por último el mismo láser se implementó en el sistema mediante un esquema basado en la RWA de 3 potenciales. Ambas simulaciones con láser implicaron el uso de 25000 trayectorias cada una.

Por otro lado, se simuló esta misma molécula utilizando dinámica directa con cálculos *ab initio* realizados con el programa MOLPRO. Tanto para la obtención de las condiciones iniciales como para la dinámica en sí se utilizaron los siguientes niveles de cálculo y bases:

- Uso de pseudopotenciales de 28  $e^-$  MDF para el I obtenidos de la referencia [57], y de una base para el resto de electrones de la molécula diseñada para ser usada con este ECP: cc-pVTZ.
- Energía y gradientes analíticos a nivel MS-CASPT2 con levelshift=0.1, previo cálculo CAS(6,4) con 3 singletes y 3 triplete.
- NAC y SOC calculados a nivel CAS.

Se lanzaron 400 trayectorias de este tipo, emulando un pulso  $\delta$  desde el potencial correspondiente al estado diabático  $^3Q_0$ .

## 5.2 Conclusiones

### 5.2.1 Conclusiones particulares

A continuación pasamos a discutir los resultados obtenidos para cada uno de los tipos de simulaciones que hemos realizado en el presente trabajo, así como las comparaciones pertinentes con otros métodos o experimentos.

#### Dinámica dirigida por pulsos intensos en el $\text{Na}_2$

- El estudio por dinámica cuántica del mecanismo APLIP determinó que en principio es posible despreciar ciertas contribuciones de procesos no resonantes que permiten simplificar la simulación del mismo. Sin embargo, para obtener resultados cuantitativos es importante usar un modelo de Floquet que incluye los dos caminos cuánticos que conducen la transferencia resonante de dos fotones desde el estado electrónico inicial al estado electrónico de destino. La muy utilizada aproximación de onda rotatoria (RWA) no reproduce detalles importantes del tránsito.
- Se sometió a los métodos FISH y SHARC a los mismos parámetros de simulación que en el caso cuántico utilizando 1000 trayectorias para cada uno, resultando completamente satisfactorios los resultados obtenidos con SHARC al ser casi exactamente idénticos a los obtenidos mediante paquetes de ondas, es decir, una transferencia prácticamente completa al tercer estado sin poblar el segundo de forma cuantitativa. Sin embargo, el método FISH fracasó al tratar de seguir esta dinámica usando como referencia o representación los potenciales moleculares. Usando FISH el conjunto de trayectorias sufre un número de saltos exagerado durante la dinámica, que además no se da en la proporción correcta para alcanzar una transferencia completa de población, si no que gran parte de ella se queda en el potencial intermedio (aproximadamente un 80%). Desde otro punto de vista, el éxito de SHARC y el fracaso de FISH evidencian una vez más que el LIP opera como un verdadero potencial, cuyos gradientes determinan la dinámica.
- Se procedió a aplicar al sistema otra pareja de pulsos de igual intensidad y forma pero esta vez con una décima parte de la duración, lo que implicaría una dinámica considerablemente menos adiabática. De nuevo SHARC reprodujo los resultados de la dinámica cuántica, frente a FISH.
- Para estimar la adiabaticidad del proceso (e indirectamente su selectividad), se calculó el cociente de la energía vibracional final en el estado

electrónico  $V_3$  respecto a su energía del punto cero,  $\delta E$ . Los resultados en SHARC difieren ligeramente de los obtenidos mediante dinámica cuántica, lo que no resulta sorprendente dado que la energía del punto cero del potencial  $V_3$  puede no estar representada de forma correcta por el conjunto de trayectorias. La desviación de un  $\sim 10\%$  sobre la unidad es sin embargo pequeña demostrando que el proceso es bastante selectivo, y además la comparación de este valor usando pulsos de distinta duración muestra que el valor obtenido se correlaciona bien con la selectividad del mecanismo APLIP. La variación relativa de  $\delta E$  al variar la duración del pulso es aproximadamente igual que la obtenida mediante cálculos cuánticos. Por contra, en FISH los valores de  $\delta E \sim 50\%$  son mucho mayores e independientes de la duración del pulso.

#### **Dinámica en el estado excitado bajo acoplamientos no adiabáticos, espín-órbita y con campos láser en el $\text{ICH}_3$**

- Desarrollar la dinámica de las trayectorias sobre los potenciales modelo de Morokuma/Xie, pese a no ser un sistema perfecto (ya que no incluye ni el estado fundamental ni los otros 8 estados excitados de la Banda A de absorción), nos ha permitido poder comprobar la consistencia del código en un modelo para el que ya existe en la literatura. El rendimiento cuántico obtenido cuando no se incluye el acoplamiento radiativo es de 0.89, comparable con los resultados de Manthe usando MCTDH [75] ( $\phi^* = 0.95$ ) y un método de surface hopping sobre potenciales modelo Morokuma [72] ( $\phi^* = 0.82$ ).
- Para los tres conjuntos de simulaciones realizadas en los potenciales de Morokuma/Xie (pulso  $\delta$ , pulso láser sin aproximaciones y pulso láser con la RWA) los resultados fueron bastante similares en los tres casos (sin tener en cuenta la menor estadística debido a la baja excitación con los pulsos láser) con unos rendimientos cuánticos en el canal  $I^*$  del orden de 0.9.
- En las trayectorias con dinámica directa ab initio obtuvimos un rendimiento cuántico  $\phi^* = 0.68$ . Este valor se encuentra muy próximo al rango de 0.7 – 0.8 obtenido en la mayoría de experimentos. Los resultados parecen indicar que los acoplamientos no adiabáticos están sobredimensionados en el modelo de Morokuma/Xie, ya que los rendimientos obtenidos eran considerablemente más altos.
- En cuanto a los tiempos de disociación, los resultados de dinámica



directa con SHARC predicen tiempos de 68.4 y 76.5 fs para los canales I y I\* respectivamente. Aunque los valores teóricos en valor absoluto no concuerdan con los obtenidos experimentalmente, la separación entre los tiempos de ambos canales es similar a la experimental. Las diferencias entre los resultados teóricos y experimentales pueden ser simplemente debidas a la elección de las referencias, tanto del tiempo cero (en el que se inicia el proceso) como del tiempo en que se considera que la molécula ha disociado.

### 5.2.2 Conclusiones generales

El principal objetivo de la tesis consistía en el desarrollo y puesta a punto del método SHARC para lo que se hicieron pruebas en condiciones de fuertes acoplamientos intrínsecos (no adiabáticos) o externos (radiativos). El equipo método/programa ha demostrado ser muy eficaz ante los retos que se le han planteado. Los resultados positivos muestran que:

- Es posible usar el método SHARC para simular la dinámica de moléculas bajo campos láser intensos, donde ningún otro método de trayectorias funciona.
- Es posible usar el método SHARC para simular la dinámica directa (*on the fly*) de moléculas con acoplamientos no adiabáticos, acoplamientos espín-órbita y en presencia de campos externos, donde sólo existían resultados teóricos con potenciales parametrizados partiendo desde el estado excitado.

# Capítulo 6

## Summary

During this thesis it has been done a fine tuning of a semiclassical method of dynamics called SHARC *Surface Hopping including Arbitrary Couplings*. This method allows to study the dynamics of middle size molecules in their excited states including simultaneously all the couplings that intrinsically exist between them beyond the Born-Oppenheimer approximation (spin-orbit, non adiabatic) and external couplings created by laser pulses. Therefore it is a new tool of great usefulness for theoretical studies in any photochemical process involving radiative transitions, intersystem crossings and internal conversion in conical intersections.

Semiclassical methods are based on a mixed quantum and classical treatment. Electronic states and their couplings are calculated in a quantum way, and using them the probabilities that determine the states where the dynamics evolves are calculated, and also forces that they apply over nuclei, whose dynamics is followed integrating Newton's equations of motion. Both, potentials (forces) and hopping probabilities depend in an essential way on the representation in which the electronic wavefunction is described.

In the thesis we apply SHARC method in two critical situations, that involve a challenge for other non-quantum method. In first place, dynamics under very strong laser fields is followed. Comparing SHARC results with quantum methods for several different models, we show that SHARC allows us to simulate in an efficient way and with quantitative results a selective population transfer process between two electronic states by two photon absorption in  $\text{Na}_2$ . The process, called APLIP (*Adiabatic Passage by Light-Induced Potentials*) implies the conservation of the vibrational number. Despite being a semiclassical method, SHARC performs in a correct way not only the electronic population, but also qualitatively, the vibrational energy in the final state, what contrasts with results obtained using other semiclassical methods.

Secondly, we applied SHARC to the  $\text{ICH}_3$  photodissociation study, it is

a molecule that has a strong spin-orbit coupling, in addition to a conical intersection along its reaction coordinate, which implies the presence of strong non-adiabatic couplings during the dynamics. Results were obtained with SHARC both, using potential models (including or not the effect of laser absorption) and through a direct dynamics (“on the fly”), showing good agreement with bibliographic results obtained both experimentally and with other methodologies.

# Bibliografía

- [1] Marcos Dantus, Mark J. Rosker, and Ahmed H. Zewail. Realtime femto-second probing of “transition states” in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 87(4):2395–2397, August 1987.
- [2] A. H. Zewail. Laser Femtochemistry. *Science*, 242(4886):1645–1653, December 1988.
- [3] A. H. Zewail. xxx. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 39:2586–2631, 2000.
- [4] Ferenc Krausz and Misha Ivanov. Attosecond physics. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):163–234, February 2009.
- [5] F. Calegari, D. Ayuso, A. Trabattoni, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, A. Palacios, P. Decleva, J. B. Greenwood, F. Martin, and M. Nisoli. Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346(6207):336–339, October 2014.
- [6] T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail. Femtosecond real-time probing of reactions. iv. the reactions of alkali halides. *J. Chem. Phys.*, 91:7415–7436, 1989.
- [7] R. Grice and D.R. Herschbach. Long-range configuration interaction of ionic and covalent states. *Molecular Physics*, 27(1):159–175, January 1974.
- [8] Martin Eckstein, Nicola Mayer, Chung-Hsin Yang, Giuseppe Sansone, Marc J. J. Vrakking, Misha Ivanov, and Oleg Kornilov. Interference stabilization of autoionizing states in molecular N<sub>2</sub> studied by time- and angular-resolved photoelectron spectroscopy. *Faraday Discuss.*, 194:509–524, 2016.
- [9] S. Marggi Poullain, D. V. Chicharro, J. González-Vázquez, L. Rubio-Lago, and L. Bañares. A velocity map imaging study of the photo-

- dissociation of the methyl iodide cation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(11):7886–7896, 2017.
- [10] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H. -D. Meyer. The multiconfiguration time-dependent hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets. *Phys. Rep.*, 324(1):1–105, January 2000.
- [11] P. Ehrenfest. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 45(7-8):455–457, July 1927.
- [12] John C. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. 93(2):1061–1071, July 1990.
- [13] Sharon Hammes-Schiffer and John C. Tully. *J. Chem. Phys.*, 101(6):4657, 1994.
- [14] E. J. Heller. Wigner phase space method: Analysis for semiclassical applications. *J. Chem. Phys.*, 65:1289–1298, 1976.
- [15] E. J. Heller. The semiclassical way to molecular spectroscopy. *Acc. Chem. Res.*, 14:368–375, 1981.
- [16] M. Ben-Nun, Jason Quenneville, and Todd J. Martínez. Ab initio multiple spawning: photochemistry from first principles quantum molecular dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 104(22):5161–5175, 2000.
- [17] Dmitrii V. Shalashilin and Mark S. Child. Multidimensional quantum propagation with the help of coupled coherent states. *The Journal of Chemical Physics*, 115(12):5367–5375, September 2001.
- [18] Graham A. Worth, K. Giri, G.W. Richings, M. H. Beck, A. Jäckle, and H. D. Meyer. The QUANTICS Package, Version 1.1, (2015).
- [19] Mario Barbatti, Antonio Carlos Borin, and Susanne Ullrich, editors. *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I*, volume 355 of *Topics in Current Chemistry*. Springer International Publishing, Cham, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-13371-3.
- [20] Mario Barbatti, Antonio Carlos Borin, and Susanne Ullrich, editors. *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids II*, volume 356 of *Topics in Current Chemistry*. Springer International Publishing, Cham, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-13272-3.

- [21] Akira Nakayama, Yu Harabuchi, Shohei Yamazaki, and Tetsuya Taketsugu. Photophysics of cytosine tautomers: new insights into the nonradiative decay mechanisms from MS-CASPT2 potential energy calculations and excited-state molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(29):12322, 2013.
- [22] Roland Mitrić, Jens Petersen, and Vlasta Bonačić-Koutecký. Laser-field-induced surface-hopping method for the simulation and control of ultrafast photodynamics. *Phys. Rev. A*, 79(5):053416, May 2009.
- [23] Jens Petersen, Roland Mitrić, Vlasta Bonačić-Koutecký, Jean-Pierre Wolf, Jonathan Roslund, and Herschel Rabitz. How shaped light discriminates nearly identical biochromophores. *Phys. Rev. Lett.*, 105(7):073003, August 2010.
- [24] Rebeca de Nalda, Judith Dura, Alberto García-Vela, Jesús G. Izquierdo, Jesús González-Vázquez, and Luis Bañares. A detailed experimental and theoretical study of the femtosecond a-band photodissociation of CH<sub>3</sub>I. *J. Chem. Phys.*, 128(24):244309–20, June 2008.
- [25] Robert J. Levis, Getahun M. Menkir, and Herschel Rabitz. Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, Strong-Field laser pulses. *Science*, 292(5517):709–713, April 2001.
- [26] M. E. Corrales, J. González-Vázquez, G. Balerdi, I. R. Solá, R. de Nalda, and L. Bañares. Control of ultrafast molecular photodissociation by laser-field-induced potentials. *Nature Chemistry*, 6(9):785–790, July 2014.
- [27] Martin Richter, Philipp Marquetand, Jesús González-Vázquez, Ignacio Sola, and Leticia González. Sharc – *ab initio* molecular dynamics with surface hopping in the adiabatic representation including arbitrary couplings. *J. Chem. Theory Comput.*, 7:1253–1258, 2011.
- [28] Leticia González, Philipp Marquetand, Martin Richter, Jesús González-Vázquez, and Ignacio Sola. Ultrafast Laser-Induced Processes Described by Ab Initio Molecular Dynamics. In Rebeca de Nalda and Luis Bañares, editors, *Ultrafast Phenomena in Molecular Sciences*, volume 107, pages 145–170. Springer International Publishing, Cham, 2014. DOI: 10.1007/978-3-319-02051-8\_7.
- [29] Sebastian Mai, Philipp Marquetand, Martin Richter, Jesús González-Vázquez, and Leticia González. Singlet and Triplet Excited-State Dy-

- namics Study of the Keto and Enol Tautomers of Cytosine. *ChemPhys-Chem*, 14(13):2920–2931, September 2013.
- [30] Martin Richter, Philipp Marquetand, Jesús González-Vázquez, Ignacio Sola, and Leticia González. Femtosecond Intersystem Crossing in the DNA Nucleobase Cytosine. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(21):3090–3095, November 2012.
- [31] Sebastian Mai, Philipp Marquetand, and Leticia González. Intersystem Crossing Pathways in the Noncanonical Nucleobase 2-Thiouracil: A Time-Dependent Picture. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(11):1978–1983, June 2016.
- [32] Lara Martínez-Fernández, Jesús González-Vázquez, Leticia González, and Inés Corral. Time-Resolved Insight into the Photosensitized Generation of Singlet Oxygen in Endoperoxides. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(2):406–414, February 2015.
- [33] Martin Richter and Benjamin P. Fingerhut. Simulation of Multi-Dimensional Signals in the Optical Domain: Quantum-Classical Feedback in Nonlinear Exciton Propagation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(7):3284–3294, July 2016.
- [34] JianMin Yuan and Thomas F. George. Semiclassical theory of unimolecular dissociation induced by a laser field. *The Journal of Chemical Physics*, 68(7):3040–3052, April 1978.
- [35] A. D. Bandrauk and M. Sink. *J. Chem. Phys.*, 74:1110–x, 1981.
- [36] S. H. Autler and C. H. Townes. Stark effect in rapidly varying fields. *Phys. Rev.*, 100:703–722, Oct 1955.
- [37] C. C. Martson and G. G. Balint-Kurti. *J. Chem. Phys.*, 91:3571–3576, 1989.
- [38] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr., and A. Steiger. Solution of the schrödinger equation by a spectral method. *J. Comput. Phys.*, 47:412–433, 1982.
- [39] M. D. Feit and J. A. Fleck Jr. Solution of the schrödinger equation by a spectral method ii: Vibrational energy levels of triatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 78:301–308, 1983.
- [40] M. D. Feit and J. A. Fleck Jr. Wave packet dynamics and chaos in the hénon-heiles system. *J. Chem. Phys.*, 80:2578–2584, 1984.

- [41] G. Granucci, M. Persico, and A. Toniolo. Direct semiclassical simulation of photochemical processes with semiempirical wave functions. *J. Chem. Phys.*, 114:10608, 2001.
- [42] Ivano Tavernelli, Basile F. E. Curchod, and Ursula Rothlisberger. Mixed quantum-classical dynamics with time-dependent external fields: A time-dependent density-functional-theory approach. *Phys. Rev. A*, 81(5):052508, May 2010.
- [43] Basile F. E. Curchod, Ivano Tavernelli, and Ursula Rothlisberger. Trajectory-based solution of the nonadiabatic quantum dynamics equations: an on-the-fly approach for molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:3231–3236, 2011.
- [44] J. Liouville. Note sur la théorie de la variation des constantes arbitraires. *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées*, 3:342–349, 1838.
- [45] Julien Guthmuller, Freddy Zutterman, and Benoît Champagne. Multi-mode simulation of dimer absorption spectra from first principles calculations: Application to the 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 131(15):154302, October 2009.
- [46] I. Newton. *Philosophiae naturalis principia mathematica*. Havard Univ. Press, Cambridge, 1726.
- [47] William C. Swope. *J. Chem. Phys.*, 76(1):637, 1982.
- [48] L. Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, 1967.
- [49] L. Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165:201–214, 1968.
- [50] P. E. Crouch and R. Grossman. Numerical integration of ordinary differential equations on manifolds. *Journal of Nonlinear Science*, 3(1):1–33, December 1993.
- [51] I. J. Schoenberg. *Contributions to the Problem of Approximation of Equidistant Data by Analytic Functions*, pages 3–57. Birkhäuser Boston, Boston, MA, 1988.
- [52] Giovanni Granucci and Maurizio Persico. Critical appraisal of the fewest switches algorithm for surface hopping. 126(13):134114–134114–11, April 2007.



- [53] Chaoyuan Zhu, Shikha Nangia, Ahren W. Jasper, and Donald G. Truhlar. Coherent switching with decay of mixing: An improved treatment of electronic coherence for non-Born–Oppenheimer trajectories. 121(16):7658–7670, October 2004.
- [54] N. Doltsinis. *in: Computational Nanoscience: Do It Yourself!* John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, vol. 31, Jülich, 2006.
- [55] J.C. Tully and Maria Gomez. Electronic and phonon mechanisms of vibrational relaxation: CO on Cu(100). *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 11(4):1914–1920, July 1993.
- [56] John C. Tully and Richard K. Preston. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of  $\text{h}^+$  with  $\text{d}_2$ . 55(2):562–572, July 1971.
- [57] Jens Petersen and Roland Mitrić. Electronic coherence within the semiclassical field-induced surface hopping method: strong field quantum control in  $\text{k}^2$ . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(23):8299–8306, 2012.
- [58] R. P. Feynman. Forces in Molecules. *Physical Review*, 56(4):340–343, August 1939.
- [59] Mark Thachuk, M. Yu. Ivanov, and David M. Wardlaw. A semiclassical approach to intense-field above-threshold dissociation in the long wavelength limit. *J. Chem. Phys.*, 105(10):4094–4104, 1996.
- [60] Mark Thachuk, M. Yu. Ivanov, and David M. Wardlaw. A semiclassical approach to intense-field above-threshold dissociation in the long wavelength limit. II. Conservation principles and coherence in surface hopping. *The Journal of Chemical Physics*, 109(14):5747, 1998. 00056.
- [61] B. M. Garraway and K.-A. Suominen. Adiabatic passage by Light-Induced potentials in molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 80(5):932–935, February 1998.
- [62] Ignacio R. Solá, Bo Y. Chang, Jesús Santamaría, Vladimir S. Malinovsky, and Jeffrey L. Krause. Selective excitation of vibrational states by shaping of light-induced potentials. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4241–4244, Nov 2000.

- [63] Jia-Lin Chang, Runhua Li, Jen-Chieh Wu, Jau-Chin Shieh, and Yit-Tsong Chen. Two-photon vibronic spectra of vinyl chloride at 7.3–10 eV. *J. Chem. Phys.*, 115(13):5925–5931, 2001.
- [64] Ignacio R. Solá, Jesús Santamaría, and Vladimir S. Malinovsky. Efficiency and robustness of adiabatic passage by light-induced potentials. *Phys. Rev. A*, 61:043413, Mar 2000.
- [65] Aleksey B. Alekseyev, Heinz-Peter Liebermann, Robert J. Buenker, and Sergei N. Yurchenko. An ab initio study of the CH<sub>3</sub>I photodissociation. I. potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, 126(23):234102–11, June 2007.
- [66] S. Uma and Puspendu Kumar Das. Production of I\*(2p<sub>1/2</sub>) in the ultraviolet photodissociation of branched alkyl iodides. *The Journal of Chemical Physics*, 104(12):4470–4474, March 1996. 00000.
- [67] André T. J. B. Eppink and David H. Parker. Methyl iodide A-band decomposition study by photofragment velocity imaging. *The Journal of Chemical Physics*, 109(12):4758–4767, September 1998. 00147.
- [68] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker. Energy partitioning following photodissociation of methyl iodide in the A band: A velocity mapping study. *The Journal of Chemical Physics*, 110(2):832–844, January 1999. 00150.
- [69] Robert S. Mulliken. Intensities in Molecular Electronic Spectra X. Calculations on Mixed Halogen, Hydrogen Halide, Alkyl Halide, and Hydroxyl Spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 8(5):382–395, May 1940.
- [70] M. Tadjeddine, J. P. Flament, and C. Teichteil. Non-empirical spin-orbit calculation of the CH<sub>3</sub>I ground state. *Chemical Physics*, 118(1):45–55, November 1987.
- [71] Yoshiaki Amatatsu, Keiji Morokuma, and Satoshi Yabushita. Ab initio potential energy surfaces and trajectory studies of A-band photodissociation dynamics: CH<sub>3</sub>ICH<sub>3</sub>+I and CH<sub>3</sub>+I. 94(7):4858–4876, April 1991.
- [72] Yoshiaki Amatatsu, Satoshi Yabushita, and Keiji Morokuma. Full nine-dimensional ab initio potential energy surfaces and trajectory studies of A-band photodissociation dynamics: CH<sub>3</sub>iCH<sub>3</sub>+I, CH<sub>3</sub>+I, and CD<sub>3</sub>iCD<sub>3</sub>+I, CD<sub>3</sub>+I. *The Journal of Chemical Physics*, 104(24):9783, 1996. 00000.

- [73] Aleksey B. Alekseyev, Heinz-Peter Liebermann, and Robert J. Buenker. An ab initio study of the CH<sub>3</sub>I photodissociation. II. transition moments and vibrational state control of the i\* quantum yields. *J. Chem. Phys.*, 126(23):234103–11, June 2007.
- [74] M. Shaphiro and R. Bersohn. Vibrational energy distribution of the CH<sub>3</sub> radical photodissociated from CH<sub>3</sub>I. *The Journal of Chemical Physics*, 73(8):3810–3817, October 1980.
- [75] Christian R. Evenhuis and Uwe Manthe. Photodissociation of CH<sub>3</sub>I: a full-dimensional (9D) quantum dynamics study. 115(23):5992–6001, June 2011.
- [76] Daiqian Xie, Hua Guo, Yoshiaki Amatatsu, and Ronnie Kosloff. Three-Dimensional Photodissociation Dynamics of Rotational State Selected Methyl Iodide. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(5):1009–1019, February 2000.
- [77] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M.ütz@, P. Celani, W. Györffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O’Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang. Molpro, version 2015.1, a package of ab initio programs, 2015. see <http://www.molpro.net>.
- [78] J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andrés. The multi-state CASPT2 method. *Chem. Phys. Lett.*, 288:299, 1998.
- [79] Kirk A. Peterson, Benjamin C. Shepler, Detlev Figgen, and Hermann Stoll. On the spectroscopic and thermochemical properties of clo, bro, io, and their anions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(51):13877–13883, 2006. PMID: 17181347.
- [80] Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, January 1989.
- [81] Philipp Marquetand, Martin Richter, Jesús González-Vázquez, Ignacio Sola, and Leticia González. Nonadiabatic ab initio molecular dynamics including spin-orbit coupling and laser fields. *Faraday Discuss.*, 2011.

- [82] Roland Mitrić, Jens Petersen, Matthias Wohlgemuth, Ute Werner, and Vlasta Bonačić-Koutecký. Field-induced surface hopping method for probing transition state nonadiabatic dynamics of  $\text{ag3}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(19):8690, 2011.
- [83] C. Clay Marston and Gabriel G. BalintKurti. The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. *The Journal of Chemical Physics*, 91(6):3571–3576, September 1989.